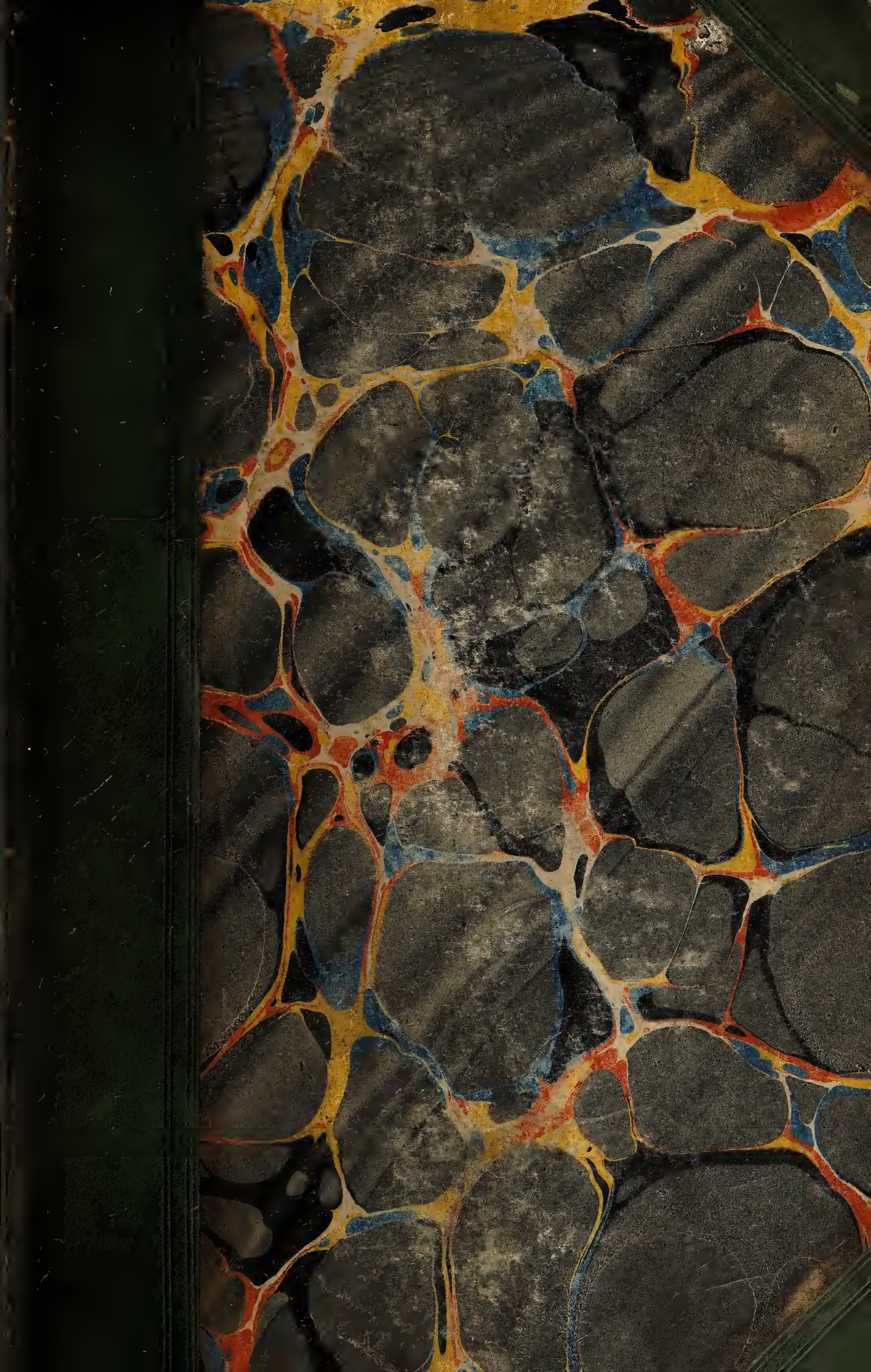


Half-title wanting



TRAITÉ DE CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS,

PAR M. DUMAS,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE, DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES, PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES ET DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE STOCKHOLM, CORRESPONDANT DES ACADÉMIES DE BERLIN, DE TURIN, DE SAINT-PÉTERSBOURG, DE MOSCOU, DE COPENHAGUE, ETC.

TOME SEPTIEME.

A PARIS,

BECHET JEUNE, LIBRAIRE-ÉDITEUR,

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 1.

1844


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

TABLE

DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE SEPTIÈME VOLUME.

LIVRE XI.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE V.

CHAPITRE XIX.

FIN DE LA TABLE DU SEPTIÈME VOLUME.

TRAITÉ

DE

CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS.

LIVRE XI.

CHAPITRE PREMIER.

HUILES ESSENTIELLES ET LEURS ANNEXES.

5821. On désigne sous les noms d'huiles essentielles ou d'huiles volatiles, certains produits huileux, en effet, très fluides, volatils, âcres et généralement vénéneux, qui se rencontrent dans tous les végétaux aromatiques; ce sont ces huiles qui, en se volatilisant, leur communiquent l'odeur qu'ils exhalent. On peut les trouver dans toutes les parties des végétaux; mais, le plus souvent, l'huile volatile réside dans la fleur, le fruit, ou la feuille; rarement dans la tige ou la racine.

Ordinairement, il arrive, et l'oranger nous en offre un exemple, que les différentes parties de la même plante contiennent des huiles différentes; ainsi, l'essence qu'on retire des fleurs de l'oranger n'est pas la même que celle que fournissent ses feuilles, et celle-ci diffère encore de l'essence qu'on extrait du zeste de ses fruits. Bien plus, quand

on soumet à la dissolution une portion de plante, le fruit par exemple, il arrive presque toujours que ses diverses parties fournissent des huiles différentes, dont le mélange constitue l'essence commerciale.

Dans plusieurs plantes, l'huile volatile est contenue dans des vaisseaux particuliers, où on peut la voir, sous forme de gouttelettes, flottant dans un suc aqueux. Souvent elle est renfermée dans des vésicules qu'elle remplit. Tel est le cas de la fraxinelle. M. Biot a fait voir que la tige dans le voisinage des fleurs, est recouverte de glandes composées d'une vésicule pleine d'huile, qui s'enflamme, tout d'un coup, à l'approche d'un corps en combustion. Quand l'huile est ainsi confinée dans des cellules ou des vaisseaux, on peut dessécher ces plantes, sans que l'huile se volatilise, et on peut même les conserver pendant des années entières.

Dans d'autres cas, et particulièrement dans les fleurs, elle se forme continuellement à la surface même de l'organe, et se volatilise à l'instant de sa formation. On a agité une question intéressante à ce sujet : celle de savoir si l'odeur de la fleur est due à la vapeur de l'essence elle-même, ou bien, si elle provient de la formation d'un composé oxidé qu'elle engendrerait en le répandant dans l'air. Il est clair que les deux cas peuvent également se rencontrer.

Les huiles volatiles ne se rencontrent pas toujours toutes formées dans les différentes parties des plantes ; elles proviennent quelquefois d'une réaction qui s'effectue à l'aide d'une température convenable et de l'air, sous l'influence de l'eau et d'un ferment ; c'est ainsi que se forment les huiles d'amandes amères, d'ulmaire, de moutarde, etc. Nous donnerons d'amples détails sur la production de ces huiles, lorsque nous traiterons de chacune d'elles en particulier.

Quoi qu'il en soit, du reste, la formation de ces huiles par la fermentation, celle de l'huile de reine des prés par l'action des agents oxydants sur la salicine, nous mettent

sur la voie pour découvrir l'origine des huiles essentielles pesantes.

On peut extraire les huiles volatiles des parties des plantes qui les contiennent toutes formées, soit au moyen de la pression, et ce procédé n'est guère applicable qu'aux zestes dont la partie charnue de quelques fruits est enveloppée, soit au moyen de la distillation ; c'est à cette dernière méthode qu'on a presque toujours recours. A cet effet, on place la plante dans un appareil distillatoire, et l'on y verse assez d'eau pour qu'elle en soit complètement baignée ; on distille ensuite, et la vapeur de l'huile entraînée par les vapeurs d'eau vient se condenser avec elles dans le récipient.

Presque toutes les huiles volatiles employées en médecine sont extraites, par distillation, des plantes desséchées ; d'autres, telles que les huiles de rose et de fleurs d'oranger, se retirent des fleurs fraîches ou salées.

5822. Les essences sont presque toutes moins volatiles que l'eau ; mais celle-ci en se vaporisant entraîne l'huile, et lorsque la vapeur composée d'huile et d'eau vient se condenser dans le récipient, on retrouve l'huile, soit à la surface de l'eau distillée, soit au fond du vase, selon qu'elle est plus légère ou plus lourde que l'eau. Il est quelques huiles dont le point d'ébullition est assez élevé et par conséquent la tension très faible à 100°. Pour faciliter leur distillation, on est dans l'usage, depuis longtemps, d'ajouter à l'eau du sel marin, dont la dissolution saturée ne bout qu'à 109°, et l'on parvient, à l'aide de cette température plus élevée à rendre la distillation, ordinairement plus facile et la production d'huile plus abondante. Cependant, on verra plus loin que ce procédé ne réussit pas toujours.

L'alambic, employé à cette distillation, est composé de trois pièces qui correspondent à une cornue munie de son réfrigérant. La première est une chaudière de cuivre étamé, cylindrique, portant vers sa partie supérieure un

renflement sur lequel elle repose dans le fourneau; c'est la cucurbite qui représente la panse de la cornue. La seconde pièce, qui s'emboîte dans la précédente, est en étain; elle a la forme d'un dôme aplati, correspondant à la voûte de la cornue. Sur un de ses flancs latéraux, est soudé un large conduit en étain, qui rappelle le col de la cornue. Il est légèrement incliné de haut en bas, et son extrémité est recourbée; c'est le chapiteau. La troisième pièce, nommée le serpentin, à cause de sa forme, constitue un tube cylindrique en étain, tourné en spirale, et placé au milieu d'une cuve dont l'eau se renouvelle sans cesse.

Maintenant, on fait la cucurbite très évasée; elle présente plus de surface de chauffe par cette disposition, et par suite, le liquide s'y échauffe et s'y vaporise plus aisément. La partie la plus élevée du chapiteau porte dans beaucoup de ces appareils une ouverture que l'on tient bouchée, tant que dure la distillation, et dont on se sert pour verser de nouveau liquide dans la cucurbite, sans être obligé de démonter l'alambic.

On donne au serpentin la forme d'une spirale, afin d'offrir à la vapeur une plus grande surface refroidissante. L'eau qui entoure le serpentin et qui sert à le refroidir, s'échauffant peu à peu, finirait par empêcher la condensation des vapeurs, si l'on ne prenait pas le soin de la renouveler. On emploie, à cet effet, un tuyau dont l'extrémité supérieure, terminée en entonnoir, s'élève un peu au dessus de la cuve, et s'enfonce par l'autre bout, jusque près de son fond. On fait arriver ainsi continuellement au fond de la cuve un courant d'eau froide, tandis que l'excès d'eau s'évacue, au moyen d'un conduit placé à la partie supérieure du cylindre qui entoure le serpentin.

5823. Quand on ajoute aux plantes soumises à la distillation un excès d'eau, on n'obtient pas d'huile, parce que celle-ci est soluble jusqu'à un certain point dans l'eau; le liquide condensé n'est qu'une simple solution sans excès

d'huile; c'est à dire une eau distillée, en terme de pharmacie. Si l'on emploie trop peu d'eau, au contraire, il arrive que la plante s'attache au fond du vase, s'altère en partie par l'action de la chaleur, et donne un liquide qui contient des produits empyreumatiques d'une odeur et d'une saveur plus ou moins désagréables.

M. Soubeiran, à qui on doit d'excellentes remarques sur la fabrication des huiles essentielles, a fait établir, à la Pharmacie centrale, un appareil qui permet d'opérer ces sortes de distillations au moyen de la vapeur, et qui, en outre, réunit le double avantage de donner de bons produits et de s'adapter presque sans dépense à l'alambic ordinaire.

Dans la curcubite, on plonge un bain-marie semblable à celui qui sert à distiller les liqueurs alcooliques. Il est préférable de le faire construire en cuivre, parce que ce métal a besoin de moins d'épaisseur et qu'il transmet alors plus rapidement la chaleur. A travers la partie du bain-marie qui s'élève au dessus de la cucurbite, passe un tuyau en cuivre recourbé. Le coude extérieur va s'adapter à la douille de la cucurbite. La partie inférieure du tube descend le long des parois intérieures du bain-marie, se recourbe et vient s'ouvrir au milieu de son fond. Le tuyau est destiné à amener la vapeur qui se produit par l'ébullition de l'eau contenue dans la cucurbite. Il est commode de faire pratiquer à celle-ci une seconde douille qui reste fermée avec un bouchon, et qui permet d'ajouter au besoin une nouvelle quantité d'eau.

Les plantes que l'on veut distiller sont mises dans le bain-marie; mais pour qu'elles soient traversées également par la vapeur, et qu'aucune partie ne puisse se soustraire à son action, elles reposent sur un diaphragme percé de trous, porté sur trois ou quatre petits pieds qui le tiennent soulevé au dessus de l'orifice du conduit à vapeur. Ce diaphragme est armé sur les côtés de deux lames en cuivre qui

font fonction de manches, et qui servent à l'introduire facilement et à le retirer avec toutes les plantes, quand la distillation est terminée.

L'appareil, étant ainsi disposé, on recouvre le bain-marie de son chapiteau ; on adapte le serpentin, et l'on procède à la distillation. Au moyen de cette disposition, aucune partie des plantes ne peut brûler, puisqu'elles ne sont jamais exposées à une température supérieure à 100°.

Bien que l'appareil soit fermé et qu'il n'ait aucun indicateur, on n'éprouve pas de difficulté pour reconnaître si la cucurbite contient toujours la quantité d'eau convenable; car il suffit d'y mettre, avant de commencer l'opération, une quantité d'eau un peu plus grande que celle qui doit être recueillie comme produit.

5824. La distillation à la vapeur est préférable pour les plantes suivantes, d'après M. Soubeiran :

Absinthe.	Genièvre.
Anis.	Hyssope.
Armoise.	Lavande.
Aunée.	Lierre terrestre.
Bleuet.	Mélilot.
Bourrache.	Mélisse.
Cerfeuil.	Sauge.
Chardon bénit.	Sureau.
Fenouil (feuilles).	Tanaisie.
Fenouil (semences).	Thym.
Fleurs d'oranger.	Tilleul.
Fleurs de roses.	Valériane.

La distillation de la plante au milieu de l'eau réussit mieux, au contraire, avec les matières qui suivent :

Amandes amères.	Laitue.
Cochléaria.	Moutarde.
Cresson.	Raifort.

La distillation à la vapeur est surtout avantageuse

pour les plantes dont l'odeur est douce et agréable. Les produits peuvent être employés de suite, parce qu'au moment où elle vient d'être préparée, l'eau distillée, ainsi obtenue, n'a pas ce goût empyreumatique connu sous le nom de goût de feu, que les eaux faites avec le plus de soin, mais à feu nu, conservent pendant assez longtemps.

Les huiles volatiles contenues dans les plantes éprouvent à passer à la distillation plus de difficulté que leur volatilité ne devrait le faire penser. C'est qu'elles sont souvent unies à d'autres matières qui détruisent leur tension; c'est une sorte d'huile grasse dans les graines des ombellifères, une espèce de résine dans le girofle, de la cire dans beaucoup d'autres substances.

5825. Toutes les époques ne sont pas également convenables pour la récolte des plantes destinées à la fabrication des huiles essentielles. Il faut tenir compte dans ce choix de la nature et des fonctions de l'organe qui les renferme. Les feuilles de myrte donnent plus d'huile, quand on les récolte avant la floraison. Au contraire, c'est au moment où les fleurs s'épanouissent que l'on récolte les labiées; après la floraison, ces plantes donnent plus de produits; mais ils sont moins suaves Une foule d'observations démontrent d'ailleurs que dans les divers climats, on obtient des proportions d'huile bien différentes de la même plante; que souvent même, la nature de l'huile se trouve modifiée. Ainsi, Proust a signalé la présence du camphre dans l'huile des labiées exploitées dans le royaume de Murcie, tandis que celles des labiée de France n'en fournit pas sensiblement.

Le rôle des huiles essentielles dans la végétation est si mal connu, qu'on n'en peut tirer aucun parti pour préjuger le moment où elles existent le plus abondamment dans les plantes qui les fournissent. Ces huiles constituent de véritables sécrétions; elles sont plus abondantes quand la végétation est favorisée par une vive lumière et une température élevée. Il paraît en outre, qu'aux approches de la maturation de la graine, ces huiles se présentent avec plus d'abondance.

De plus, elles se trouvent de préférence dans les écorces, les feuilles, les sépales, les pétales, les péricarpes, les zestes, c'est à dire en général dans les parties extérieures des plan-

tes. Les bois et les racines en fournissent aussi, mais moins habituellement.

Les cellules remplies d'huile volatile s'aperçoivent à la simple vue dans les feuilles qui en contiennent; car, elles jouissent d'une transparence qui ferait croire que la feuille est perforée, comme c'est le cas des millepertuis.

L'expérience seule peut donc apprendre quel est le moment favorable pour la récolte et la distillation d'une plante donnée.

5826. Les huiles volatiles sont tantôt plus légères, et tantôt plus pesantes que l'eau. On remarque que leur volatilité est, à peu près, en raison inverse de leur densité; de telle sorte que les plus denses sont les moins volatiles.

Les huiles essentielles pesantes dérivent évidemment de décompositions par lesquelles certains corps, tels que l'amygdeline et la salicine, se dédoublent en produits huileux et en acides très oxygénés, tels que l'acide formique. Aussi, quand on trouve ces huiles toutes formées, comme c'est le cas pour l'huile de cannelle ou pour celle de sassafras, on peut présumer que leur production se rattache à une réaction de ce genre qui s'est passée dans le végétal.

Presque toujours, les huiles essentielles pesantes ou oxygénées sont accompagnées d'huiles essentielles légères, qui constituent même, en général, des modifications isomériques d'un carbure d'hydrogène, analogue à l'essence de térébenthine et ayant comme elle pour formule $C^{40} H^{32}$. Il serait fort essentiel d'en établir l'origine.

Or, les chimistes connaissent maintenant plusieurs procédés, qui permettent d'extraire des carbures d'hydrogène de certaines substances organiques.

Ainsi, un alcool étant donné, on peut lui enlever tout son oxygène à l'état d'eau, et en retirer conséquemment un carbure d'hydrogène, qui renfermerait, relativement au carbone, moins d'hydrogène que l'alcool lui-même. Ainsi, l'huile de pomme de terre $C^{20} H^{24} O^2$ donne, en perdant $H^4 O^2$, un carbure d'hydrogène

$$C^{20} H^{20}.$$

D'autre part, on sait que si un acide est soumis à l'action d'une base alcaline et de la chaleur, on peut lui enlever tout son oxygène à l'état d'acide carbonique, et en retirer ainsi un carbure d'hydrogène, qui renfermera nécessaire-

ment plus d'hydrogène relativement au carbone, qu'il n'y en avait dans l'acide lui-même.

L'acide benzoïque $C^{28} H^{12} O^{4}$, soumis à cette décomposition, donnerait, en effet, en perdant $C^{4} O^{4}$, un carbure d'hydrogène qui aurait pour formule $C^{24} H^{12}$, qui est la benzine.

Sans doute que de telles actions peuvent se produire à la fois ou successivement sur la même matière. Ainsi, le sucre, en perdant de l'acide carbonique, donne de l'alcool, qui, perdant de l'eau à son tour, laisse du gaz oléfiant.

Si on tient compte, en outre, des circonstances dans lesquelles une matière végétale peut perdre son oxygène en présence de l'hydrogène naissant; de celles où, au contraire, un carbure d'hydrogène peut perdre une portion de son hydrogène par une combustion graduée, on comprendra facilement de quelles variations extraordinaires les carbures d'hydrogène naturels sont susceptibles.

On voit, d'après ce qui précède, que si le carbure $C^{40} H^{32}$ est produit à la façon du gaz oléfiant, il dérive d'un alcool $C^{40} H^{36} O^{2}$, et celui-ci d'un sucre qui contiendrait $C^{44} H^{36} O^{6}$.

Si, au contraire, ce carbure dérive de la décomposition d'un acide, à la manière de la benzine, celui-ci doit contenir $C^{44} H^{32} O^{4}$.

Quoi qu'il en soit, l'un des premiers problèmes à résoudre dans les recherches dont la formation des huiles essentielles doit être l'objet, c'est l'origine de ce carbure $C^{40} H^{32}$, qui se trouve si généralement répandu dans les plantes. Cette formation peut être directe, c'est à dire qu'elle peut s'effectuer au moyen de la décomposition de l'acide carbonique et de l'eau qui a lieu dans les feuilles, sous l'influence de la lumière solaire. Elle peut être secondaire et se produire par des fermentations qui donnent naissance à des réactions analogues à celles que nous venons d'indiquer. La solution de ces questions est d'un grand intérêt pour la physiologie végétale et pour la chimie organique.

Les huiles volatiles oxygénées sont moins volatiles que les autres. Parmi celles qui se rangent dans les carbures d'hydrogène isomériques, celles dont la molécule est la plus lourde, sont les moins volatiles. D'ailleurs, parmi les carbures d'hydrogène de composition différente, ceux qui renferment le plus d'hydrogène sont les plus volatils, comme on pouvait le prévoir facilement.

Le point d'ébullition des huiles volatiles varie de 130 ou 140° jusque à 200 ou environ.

Ces différences dans la volatilité et dans la densité des huiles exigent des changements dans le mode de distillation et dans la nature du récipient.

Pour les huiles volatiles légères, le récipient dont on fait usage est une sorte de flacon conique, large au fond, étroit à la partie supérieure et muni d'une tubulure, placée immédiatement au dessus du fond; mais qui ne monte pas aussi haut que son col. C'est une grande burette. L'huile et l'eau se rassemblent dans le récipient; l'huile surnageant l'eau et gagnant ainsi la partie étroite de l'appareil, tandis que l'eau se rassemble dans la partie inférieure qui est la plus large. Dès que l'huile se trouve au niveau de la branche supérieure du tube recourbé, l'eau s'écoule, à mesure qu'elle arrive, par le bec de ce tube. De cette manière, l'huile se rassemble constamment dans le récipient, tandis que l'eau s'écoule constamment par le bec. Ce récipient porte le nom de *récipient florentin.*

M. Amblard emploie un tube d'un demi-pouce de diamètre, effilé à l'une de ses extrémités, qu'il adapte à l'aide d'un bouchon dans le col du récipient florentin. Le bout du tube qui a toute son ouverture, s'élève au dessus du serpentin ; l'extrémité effilée plonge presque jusqu'au fond du vase. C'est dans ce tube que l'on fait tomber les produits. L'huile volatile y reste, tandis que l'eau s'écoule par le bec inférieur et se répand dans la capacité du récipient. Quand l'opération est terminée, on enlève le tube, qui constitue alors une véritable pipette, qui donne le moyen de retirer jusqu'à la dernière goutte d'essence.

Il y a bénéfice, sous le rapport du rendement, à se servir, pour distiller, d'une eau déjà saturée d'huile par une première opération ; mais, on y perd sous le rapport de la qualité; car, les huiles ont une odeur bien plus agréable, lorsqu'elles ont été distillées, sans avoir recours aux anciens produits.

Pour les huiles volatiles solides à la température ordinaire, comme les huiles de rose, d'anis, etc., il faut entretenir le serpentin tiède, pendant la distillation, afin qu'elles ne restent pas adhérentes à sa paroi interne; ce qui ne manquerait pas d'arriver, si on leur permettait de se solidifier.

Les huiles volatiles pesantes sont également reçues dans le récipient florentin ; mais, au lieu de nager à la surface du liquide, elles se précipitent au fond du vase, tandis que l'eau saturée d'huile s'écoule constamment par le bec du récipient. Lorsqu'on fractionne les produits, on observe, de même que pour les huiles légères, que dans chaque distillation la première huile qui distille est la plus suave.

Le point d'ébullition de ces huiles étant généralement plus élevé que celui des huiles légères, on ajoute toujours à l'eau une certaine quantité de sel marin ; dans ce cas, l'essence passe proportionnellement en plus grande quantité que si l'on eût fait usage d'eau pure. Mais, l'avantage est d'ordinaire assez faible, et ne paraît pas être compensé par la dépense qu'occasionne l'emploi du sel. Dans le cas particulier du cubèbe, il y a même désavantage dans l'emploi de ce produit, ainsi que l'ont démontré les expériences de M. Soubeiran.

Au reste, on ne voit pas trop pourquoi l'addition du sel marin serait toujours utile dans l'extraction des huiles pesantes; car il n'existe pas de relation absolue entre la densité et la volatilité de ces produits.

5827. Les huiles volatiles d'amandes amères et de moutarde s'obtiennent par un procédé particulier ; après avoir délayé dans de l'eau froide le tourteau réduit en poudre et placé dans la cucurbite, on fait arriver dans le mélange de la vapeur d'eau qui l'échauffe jusqu'à l'ébullition, et le traverse ensuite en entraînant avec elle l'huile essentielle. Cette modification au procédé ordinaire est nécessaire, parce que la bouillie qui résulte du mélange de la poudre d'amandes amères ou de moutarde, se caramélise facilement, et que le feu serait alors fort difficile à conduire.

5828. Il est un très petit nombre d'huiles qu'on puisse extraire par expression des substances qui les renferment ; ce procédé ne s'emploie même que pour se procurer les huiles contenues dans le zeste des hespéridées sans s'exposer à leur donner le goût de feu. On râpe toute la partie jaune superficielle des fruits, et on la soumet à l'action de la presse dans un sac de crin. Le suc qui s'écoule étant abandonné à lui-même, se sépare en deux couches; l'une, aqueuse inférieure; l'autre, supérieure, formée presque entièrement d'huile volatile impure, qui laisse déposer, peu à peu, des débris de cellules qui troublaient d'abord sa transparence.

Ainsi préparée, l'huile est plus suave que celle que fournit la distillation; mais elle est moins pure. Elle tient en dissolution diverses matières, savoir : des matières mucilagineuses et des matières colorantes. Aussi, laisse-t-elle à la distillation et à l'évaporation sur les étoffes un résidu plus ou moins notable. Par le même motif, elle n'éprouve de la part de l'alcool qu'une dissolution imparfaite.

5829. L'huile des fleurs odoriférantes qui n'ont pas de vaisseaux particuliers pour la retenir, et à la surface desquelles elle se vaporise à mesure de sa formation, telles que la violette, le jasmin, le lilas, etc., s'extrait par un procédé différent. On fait des lits alternatifs de fleurs fraîches et de ouate de coton imprégnée d'une huile inodore; dès que les fleurs ont abandonné toute leur huile volatile à l'huile grasse, on les remplace par d'autres et on continue ainsi, jusqu'à ce que l'huile fixe en soit très chargée. On distille ensuite le coton avec de l'eau, et l'on obtient ainsi toute l'huile volatile. On peut aussi extraire l'huile volatile de cette huile grasse, au moyen de l'alcool.

5830. Les huiles essentielles sont tantôt incolores, tantôt jaunes, rouges ou brunes; quelques unes sont vertes, d'autres peu nombreuses sont bleues. Quelquefois, la couleur est due à des sels de cuivre provenant de l'alambic. Elles possèdent une forte odeur, qui immédiatement après la distillation a quelque chose d'empyreumatique qui disparaît avec le temps. En général, ces huiles n'ont pas une odeur aussi agréable que celle de la plante fraîche; et dans tous les cas, l'odeur de l'essence concentrée est bien moins suave que celle de sa vapeur répandue dans un grand volume d'air. Presque toujours leur saveur est aromatique, âcre et irritante. Quelquefois, cependant, cette saveur est douce comme celle d'une huile fixe; tel est le cas de l'huile de sabine. Néanmoins, cette huile n'en est pas moins vénéneuse, comme les autres. Elles ne sont pas douces au toucher comme les huiles grasses; elles rendent au contraire la peau rude. Elles sont généralement plus légères que l'eau; il n'en est qu'un petit nombre dont la densité soit plus considérable; leur pesanteur spécifique se trouve comprise entre les limites de 0,847 à 1,096.

Distillées seules, la plupart des huiles volatiles se modifient en partie, et les vapeurs de la portion altérée

entraînent avec elles l'essence intacte. On ne saurait douter que dans un grand nombre de cas, l'influence de la chaleur ne soit suffisante pour déterminer dans les huiles essentielles des modifications isomériques profondes. De là, ce point d'ébullition variable qu'on observe dans beaucoup de ces corps. En outre, l'action de l'air joue certainement un rôle dans ces variations. Ainsi, l'essence de gérofles qui distille toujours colorée à l'air, distille incolore dans l'acide carbonique, comme je m'en suis assuré. Aussi, convient-il de distiller les essences dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique. Lorsqu'on fait une pâte avec une huile volatile et de l'argile, et qu'on soumet ensuite ce mélange à la distillation, la majeure partie de l'huile est décomposée. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'huile à travers un tube chauffé jusqu'au rouge, on obtient des gaz combustibles en abondance, et il se dépose sur les parois du tube un charbon brillant.

Lorsqu'on en verse une certaine quantité, à l'air, dans une capsule, et qu'on en approche un corps en ignition, elles s'enflamment promptement, brûlent avec une flamme blanche et brillante, en répandant une fumée noire et épaisse.

La plupart des huiles volatiles sont formées, de même que les huiles grasses, de deux principes, l'un solide, l'autre liquide aux températures ordinaires de l'atmosphère. On distingue souvent ces deux huiles par des noms analogues à ceux qui servent à désigner les huiles grasses; l'on appelle l'huile concrète stéaroptène, et l'huile liquide éléoptène. Ces deux principes peuvent être facilement séparés l'un de l'autre, en comprimant l'huile refroidie et solidifiée entre des doubles de papier buvard; le stéaroptène reste sur le papier; en distillant ce dernier avec de l'eau, on obtient l'éléoptène. Plusieurs essences laissent déposer en vieillissant un stéaroptène; mais il est souvent difficile de décider s'il y existait tout formé ou s'il a pris naissance avec le temps. Ces corps cristallisés se divisent en trois groupes: le premier comprend ceux qui existent naturellement dans l'huile; le second, ceux qui se produisent par oxydation, comme c'est le cas de l'acide cinnamique dans l'huile de cannelle; le troisième, ceux qui constituent de véritables hydrates, ce qui arrive avec l'huile de térébenthine.

5831. Les huiles volatiles s'altèrent au contact de l'air; elles se colorent et en absorbent, peu à peu, l'oxygène. La plupart d'entre elles acquièrent dans cette réaction une consistance sirupeuse d'abord, et s'épaississent, à tel point, qu'elles finissent par se transformer en des substances analogues aux résines. On tire parti, dans les arts, de ces huiles épaissies pour la peinture sur verre et sur porcelaine. Elles jouent un rôle dans les vernis à l'essence. La lumière active singulièrement cette réaction, pendant laquelle il se forme de l'acide carbonique, mais en quantité bien inférieure à celle de l'oxygène absorbé.

Nous rapporterons, à cette occasion, quelques expériences faites par M. Th. de Saussure. L'huile d'anis absorbe 150 fois son volume d'oxygène dans l'espace de deux ans, et forme 56 volumes de gaz carbonique. L'huile de lavande rectifiée absorbe 111 volumes de gaz oxygène en quatre mois, et 119 volumes en trois ans, en produisant 22 volumes de gaz carbonique. Un volume d'essence de citron rectifiée avec soin absorbe 144 volumes d'oxygène dans le cours de trois ans et demi en produisant 22 volumes de gaz carbonique.

5832. Les huiles volatiles se dissolvent entre elles; elles se dissolvent abondamment aussi dans les huiles grasses ou dans les graisses. Les éthers en dissolvent aussi de fortes proportions. On tire parti de la propriété qu'elles ont de dissoudre les corps gras, pour dégraisser les étoffes avec un mélange d'essence de lavande et d'essence de térébenthine.

Au contraire, elles sont généralement très peu solubles dans l'eau; néanmoins, en les agitant pendant quelque temps avec ce liquide, celui-ci finit par prendre la saveur et l'odeur qui les caractérisent. L'eau qui distille avec les huiles est une dissolution saturée de celles-ci. Plusieurs de ces dissolutions se préparent dans les pharmacies, et s'emploient en médecine sous le nom d'eaux distillées. On choisit dans chacune des plantes aromatiques employées pour leur préparation, la partie la plus chargée d'huile volatile. C'est la racine, par exemple, dans les amomées; les fleurs et les fruits dans les hespéridées; l'écorce et le fruit dans les laurinées, etc.

On rencontre souvent dans les eaux distillées des matières organiques fort mal connues, dont la présence dans ces

eaux ne saurait être considérée comme inutile. Ces eaux distillées s'altèrent très vite. Leur décomposition est surtout rapide quand elles sont exposées à la lumière. Elles perdent leur odeur, laissent précipiter une matière floconneuse et se putréfient. Le dépôt qui se fait paraît formé de globules organisés, et il est considéré par plusieurs naturalistes comme une véritable formation organique. L'un des produits constants de la décomposition des eaux distillées est l'acide acétique. Pour éviter cette décomposition, on les conserve dans des vases opaques ou dans des lieux obscurs, et on les place dans un endroit frais. Les eaux obtenues par l'agitation de l'huile ne présentent pas cet inconvénient, de sorte qu'on peut conserver pendant longtemps celles-ci dans des flacons bouchés.

5833. Les huiles volatiles se dissolvent dans l'alcool et d'autant mieux que ce liquide est plus déphlegmé. Il résulte des expériences de M. Th. de Saussure que les huiles volatiles sont d'autant plus solubles dans l'alcool qu'elles contiennent plus d'oxygène. Ces dissolutions sont désignées sous le nom d'*esprits*. On distingue les esprits par le nom de la plante ou de la partie de la plante avec laquelle on les prépare; c'est ainsi, par exemple, qu'on appelle esprit de lavande, l'alcool qui tient en dissolution de l'huile volatile de lavande. On emploie à la préparation des esprits tantôt des matières fraîches, tantôt des substances sèches. Ces dernières doivent rester, pendant quelque temps, en contact avec l'alcool, avant qu'on ne procède à la distillation; il est même convenable de ne pas distiller de suite, lorsqu'on se sert de substances fraîches. En tout cas, il faut tenir compte de la proportion d'eau contenue dans la matière fraîche, et calculer le titre de l'alcool en conséquence.

On opère la distillation des esprits au bain-marie; par là, on évite de communiquer au produit une odeur empyreumatique trop forte; celui-ci n'a cependant jamais, au moment où il vient d'être distillé, le goût pur et l'odeur suave qu'il peut acquérir plus tard. L'une des conditions les plus importantes à remplir dans la préparation de ces produits, c'est de faire usage d'un alcool de bon goût, qui aura été purifié par la rectification. En y ayant égard, en distillant au bain-marie et en plongeant l'esprit obtenu

dans un bain de glace pendant quelques heures, on lui donne de suite une suavité que la vétusté produirait seule.

5834. Les huiles volatiles dissolvent le soufre, à l'aide de l'ébullition; celui-ci se dépose par le refroidissement de la liqueur, sous la forme de cristaux rougeâtres prismatiques. Elles dissolvent également le phosphore. La solution paraît lumineuse, à l'air, dans l'obscurité.

Soumises à l'action du chlore, les huiles volatiles s'échauffent, s'épaississent, laissent dégager du gaz acide chlorhydrique en abondance, et se convertissent en de nouveaux composés qui dérivent de l'essence par substitution. Il arrive encore quelquefois qu'une partie de l'acide chlorhydrique formé reste à l'état de combinaison avec la nouvelle substance qui a pris naissance. Nous examinerons ces réactions avec détail, en traitant de l'étude particulière de chacune des huiles essentielles.

Lorsqu'on fait intervenir l'eau, l'huile se sépare, au bout de peu de temps, sous la forme d'une résine.

Le brôme se comporte avec les huiles volatiles absolument de la même manière que le chlore.

L'iode réagit sur la plupart des essences. Beaucoup d'entre elles offrent, surtout lorsqu'elles sont récemment préparées, une si grande affinité pour l'iode solide, qu'en se combinant avec lui, elles produisent une espèce de détonation. Les produits qui résultent de cette action ont été fort peu étudiés et sont mal connus.

La plupart des huiles peuvent absorber des quantités considérables de gaz chlorhydrique et en neutraliser une partie. Quelques-unes jouissent même de la propriété de former avec ce gaz des combinaisons cristallisées; ce sont principalement les huiles hydrocarbonées, telles que les essences de térébenthine, de citron, de copahu, de bergamotte, etc.

L'acide azotique concentré, mêlé subitement avec une huile volatile dans un vase échauffé, décompose l'huile avec une telle violence, que souvent la masse s'enflamme. L'acide hypoazotique se comporte de la même manière. Lorsqu'on ajoute à l'acide nitrique une certaine quantité d'acide sulfurique à 66° qui lui enlève de l'eau et le rend ainsi plus concentré, le mélange devient beaucoup plus

inflammable. D'après les expériences de Priestley, le bioxyde d'azote est abondamment absorbé par les huiles qui se trouvent résinifiées.

Le fluorure de silicium est absorbé en grande quantité et avec dégagement de chaleur par les huiles volatiles. L'acide cyanhydrique s'y unit avec facilité, celles-ci l'enlèvent même à l'eau. L'acide cyanhydrique acquiert de la stabilité dans ces combinaisons.

Elles se combinent en outre avec un grand nombre d'acides végétaux, tels que les acides acétique, oxalique, succinique, subérique et les acides gras.

Les huiles volatiles ont généralement peu de tendance à se combiner avec les bases, il n'en est qu'un petit nombre qui soient susceptibles de s'y unir : telles sont les essences de girofle, de piment, etc.

Le produit qu'on désigne en médecine sous le nom de savon de Starkey, et qu'on obtient en triturant dans un mortier de l'hydrate de soude avec de l'essence de térébenthine, paraît n'être autre chose qu'une combinaison de l'alcali avec l'huile résinifiée. Beaucoup d'huiles essentielles fournissent des résultats analogues, celles-ci tendant à se convertir en des résines acides qui s'unissent à la base employée.

Certaines essences se comportent d'une manière toute différente lorsqu'on fait usage d'hydrate de potasse solide ou d'une dissolution très concentrée de cet alcali sous l'influence d'une température de 200 à 300°, il se dégage dans ce cas de l'hydrogène et il se produit des acides qui s'unissent à la base employée ; c'est ainsi que se conduisent les huiles d'amandes amères, de cannelle, etc.

Les huiles essentielles peuvent absorber des quantités très variables de gaz ammoniac. L'absorption est ordinairement très grande lorsqu'elles sont plus pesantes que l'eau ; dans le cas contraire elles n'en absorbent que de très faibles quantités.

Les oxydes métalliques, qui abandonnent facilement leur oxygène, tels que le bioxyde de cuivre, le peroxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, sont décomposés à l'aide de l'ébullition par les huiles volatiles, leur cèdent de l'oxygène et les transforment en résines.

On a fort peu étudié l'action réciproque des sels et des huiles volatiles. On sait seulement que ceux qui sont d'une réduction facile, les transforment en résines.

Broyées avec du sucre, les huiles volatiles se dissolvent avec plus de facilité dans l'eau.

Les huiles volatiles dissolvent en toutes proportions les huiles grasses. Elles dissolvent pareillement un très grand nombre de résines. Cette dernière propriété est mise à profit dans les arts pour la préparation des vernis. Les essences sont aussi fréquemment employées en médecine comme excitants. On s'en sert encore pour préparer des eaux odoriférantes, des pommades et des savons parfumés.

5835. La composition des huiles volatiles a été déterminée par un grand nombre de chimistes. L'expérience a démontré que plusieurs d'entre elles étaient formées de carbone et d'hydrogène seulement, que la majeure partie renfermaient en outre de l'oxygène, et qu'enfin quelques-unes très peu nombreuses renfermaient en outre de l'azote et du soufre.

Afin d'étudier d'une manière rationnelle les composés dont nous allons décrire l'histoire, nous les partagerons en six groupes qui feront chacun l'objet d'un chapitre particulier.

Dans le premier nous placerons toutes les huiles hydrocarbonées, telles que les essences de térébenthine, de citron, etc.

Dans le second, les composés qui fonctionnent à la manière de l'alcool ordinaire, tels que l'huile de pommes de terre, l'alcool mésitique, etc.

Dans le troisième, les substances qui appartiennent au type aldehyde, c'est ici que nous placerons les huiles d'amandes amères, de cannelle et quelques autres essences qui leur ressemblent.

Le quatrième chapitre renfermera le camphre et ses congénères.

Dans le cinquième nous placerons la série trop nombreuse d'essences qui ne rentrent dans aucun des cadres précédents et dont l'étude laisse à désirer.

Et nous terminerons enfin par l'étude des huiles qui renferment, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, du soufre et de l'azote. C'est dans ce dernier chapitre que nous traiterons de l'huile volatile de moutarde et de quelques autres si rapprochées d'elle par l'ensemble de leurs réactions.

CHAPITRE II.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Essence de térébenthine.

Nous avons déjà tracé l'histoire de cette substance dans le cinquième volume de ce traité; nous ajouterons à ce que nous avons dit à ce sujet les résultats obtenus récemment par MM. Soubeiran et Capitaine d'une part, et par M. Deville d'une autre.

Camphène.

5836. C'est sous ce nom que nous avons désigné la base du camphre artificiel solide. Ce corps n'a jamais été isolé de ses combinaisons, et cela se conçoit, parce que toutes les fois que l'essence de térébenthine entre en combinaison avec un corps quelconque, et qu'on veut l'en dégager, on

la modifie moléculairement. Mais M. Deville a ajouté quelques faits à son histoire.

Chlorhydrate de camphène. C'est le camphre artificiel, dont les propriétés, étudiées par MM. Thénard, Dumas, Soubeiran et Capitaine, sont bien connues, et dont nous avons décrit les propriétés.

Brômhydrate de camphène. En faisant passer de l'acide brômhydrique dans l'essence de térébenthine, jusqu'à saturation complète, on obtient un liquide de couleur foncée et fumant. Par le froid, il s'en sépare une substance solide, cristallisée, qu'on purifie par l'action de la presse et par quelques cristallisations dans l'alcool. Après ces traitements, le brômhydrate de camphène ressemble entièrement au camphre artificiel dont il possède la forme cristalline. Son analyse présente les résultats suivants :

C^{40}.....	1528	56,24
H^{34}.....	212	7,81
Br^2.....	978	35,95
	2718	100,00

La dissolution alcoolique de ce corps se colore en rouge à l'air par suite d'une modification, dont le résultat est de mettre à nu une certaine quantité de brôme.

Iodhydrate de camphène. En faisant passer de l'acide iodhydrique dans l'essence de térébenthine, on obtient un liquide coloré en rouge foncé, fumant et très dense. Convenablement purifié, ce corps présente une composition analogue à celle du produit précédent ; elle se représente par la formule

$$C^{40} H^{32}, I^2 H^2.$$

5837. *Chlorocamphène.* En soumettant le camphre artificiel à l'action du chlore, on n'aperçoit de réaction entre ces orps qu'au bout d'un temps assez long. Cependant,

cette action finit par se compléter, en donnant une substance liquide. Pendant toute la durée de l'opération, le dégagement d'acide chlorhydrique est très faible. Ce liquide, qu'il est très difficile d'obtenir à l'état de pureté, se transforme en un corps cristallisable, d'une odeur faible rappelant la pomme de reinette et ayant tout à fait l'aspect du camphre artificiel. La composition du corps solide, qui est le chlorocamphène, s'accorde avec la formule suivante :

C^{40}.....	44,35
H^{24}.....	4,51
Ch^{8}.....	51,14
	100,00

Pour se rendre compte des circonstances dans lesquelles se produit ce corps singulier, il faut concevoir que le chlore agit sur la base du camphre artificiel, sans défaire la combinaison qui est devenue

$$C^{40}\ H^{24}\ Ch^{8},\ Ch^{2}\ H^{2}.$$

Cette combinaison, qui est liquide, se décompose lorsqu'on fait varier certaines circonstances physiques, et qu'on la met à l'air, par exemple; elle donne un dégagement de gaz chlorhydrique et le liquide se solidifie, en prenant la composition du chlorocamphène :

$$C^{40}\ H^{24}\ Ch^{8}.$$

La densité du chlorocamphène à 8° est égale à 1,50. Il fond à une température de 110 à 115°. Si on le chauffe d'une manière graduée, il dégage de grandes quantités d'acide chlorhydrique, laisse pour résidu du charbon, et donne des produits volatils de deux sortes, les uns solides, les autres liquides. Les premiers se composent 1° de chlorocamphène inaltéré, entraîné par le gaz chlorhydrique; 2° d'un mélange de deux corps dont l'un est probablement de la forme $C^{40}\ H^{28}\ Ch^{4}$, et l'autre du camphre artificiel. Les

produits liquides sont identiques avec ceux que l'on obtient comme résultats de la distillation du chlorotérébène.

Il se forme donc dans cette circonstance du térébène par une altération moléculaire que subit le camphène.

Camphylène.

5838. MM. Soubeiran et Capitaine ont examiné avec attention la substance que j'ai désignée sous le nom de camphène, et qui, combinée avec l'acide chlorhydrique, constitue le camphre solide. Ils ont reconnu à ce corps la plupart des propriétés que j'ai observées. Étudiant ensuite la reproduction du camphre solide au moyen de ce produit, ils ont vu ce corps se comporter comme l'essence de térébenthine, c'est à dire former en même temps du camphre solide, du camphre liquide et une matière brune plus ou moins abondante.

Le camphène, avec une même composition chimique, une même capacité de saturation, diffère pourtant de l'essence de térébenthine par sa constitution moléculaire, ainsi que le prouvent les observations suivantes.

L'essence de térébenthine conserve dans le camphre solide le pouvoir de rotation qui lui est propre; elle entre dans la combinaison sans éprouver aucun changement dans son état moléculaire. Mais vient-on à décomposer le camphre solide par la chaux, le camphène qu'on en retire n'offre plus aucun indice appréciable de pouvoir rotatoire; c'est un corps doué d'une constitution moléculaire différente, que nous nommerons camphylène.

Le camphylène fournit, avec le gaz chlorhydrique, une combinaison solide dont tous les caractères sont ceux du camphre solide de térébenthine. Mais le pouvoir de rotation de cette nouvelle combinaison, est absolument nul, de sorte que le camphylène entre en combinaison avec l'acide chlorhydrique sans reproduire le camphène. Ainsi dans ces deux corps presque identiques par tous leurs ca-

ractères physiques et chimiques, l'état moléculaire est évidemment modifié.

Térébène.

5839. Nous désignons sous ce nom la base du camphre liquide produit par l'essence de térébenthine.

MM. Soubeiran et Capitaine ont dirigé leur attention sur ce corps. Voici comment ils opèrent pour le préparer. Ils traitent à la manière ordinaire, par l'acide chlorhydrique, de l'essence de térébenthine rectifiée et sèche. Après avoir séparé autant que possible par la cristallisation, le camphre solide, ils chauffent pendant quelques instants au bain-marie la partie liquide qui renferme un grand excès d'acide chlorhydrique. Cette matière est abandonnée ensuite dans un endroit frais, où elle laisse déposer une nouvelle quantité de camphre solide. On sature alors le camphre liquide brut avec de la craie en poudre, puis on le soumet, à plusieurs reprises, à l'action d'un mélange réfrigérant. Chaque refroidissement détermine le dépôt d'une nouvelle quantité de camphre solide. Purifié autant que possible, ce corps fournit à l'analyse les résultats suivants :

Carbone......	1500,0	69,60
Hydrogène....	212,5	9,86
Chlore........	442,6	20,54
	2155,1	100,00

Ce corps offre donc la même composition que le camphre solide de térébenthine, d'où l'on conclut nécessairement : 1° que la base du camphre liquide est formée des mêmes éléments que le camphène, et qu'ils sont unis dans le même rapport ; 2° que cette base du camphre liquide a la même capacité de saturation que le camphène qui est uni à l'acide chlorhydrique dans le camphre solide de térébenthine.

Dans le camphre liquide de térébenthine la rotation se

fait à gauche comme pour le camphre solide; mais elle est plus faible pour la proportion de base qui s'y trouve. On en déduit naturellement cette conséquence que la matière qui fait partie de ce camphre ne préexistait pas dans l'essence, et qu'elle s'est formée sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Comme ce camphre liquide retient toujours un peu de camphre solide dont on ne saurait le débarrasser, on pourrait objecter que c'est à la présence de ce dernier que le camphre liquide doit la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière; mais, d'après des épreuves multipliées, il semble peu probable qu'il contienne une quantité aussi considérable de camphre solide qu'il le faudrait dans cette supposition. Quoi qu'il en soit, il n'en reste pas moins constaté que l'huile qui fait partie du camphre liquide de térébenthine, possède une constitution moléculaire différente de celle de l'essence.

M. Deville a obtenu deux chlorhydrates de térébène; le premier se prépare en traitant directement le térébène par l'acide chlorhydrique, l'autre se forme comme produit accessoire de la préparation du camphre artificiel.

Monochlorhydrate de térébène. C'est un corps d'une grande fluidité, d'une densité égale à 0,902 à 20°, dont l'odeur rappelle beaucoup celle du térébène, qui a quelque chose de camphré qui appartient aux résidus de camphre artificiel. Il présente une composition fort simple; il contient pour 4 volumes de vapeur de térébène, 2 volumes d'acide chlorhydrique, c'est à dire moitié moins d'acide que les camphres solide et liquide de térébenthine.

Son pouvoir rotatoire est nul.

L'analyse de ce corps donne les résultats suivants :

C^{40}	1500,0	78,16
H^{33}	206,2	10,53
Ch.	221,0	11,31
	1927,2	100,00

Ce qui s'accorde avec la formule $C^{40} H^{32}$, Ch H.

Bichlorhydrate de térébène. Nous ne reviendrons pas sur ce composé qui n'est autre que le camphre artificiel liquide de térébenthine; nous ajouterons seulement que comme cette substance, quelque soin qu'on mette à la purifier, retient toujours une quantité notable de camphre solide, M. Deville pense que c'est à la présence de ce dernier produit qu'on doit attribuer la déviation qu'elle fait éprouver au plan de polarisation. Il s'appuie sur ce qu'aucune combinaison de térébène ne lui a présenté de rotation, non plus que les autres substances provenant de l'altération moléculaire de l'essence de térébenthine.

Le monobrômhydrate de térébène est un liquide incolore, d'une densité de 1,021 à 24°; son odeur est un peu camphrée et rappelle celle du térébène. On le prépare en faisant passer de l'acide brômhydrique dans le térébène, et traitant le résultat de la réaction successivement par la craie, le noir animal et le chlorure de calcium. Il contient :

C^{40}.......	68,74
H^{33}.......	9,25
Br.......	22,01
	100,00

Son pouvoir rotatoire est nul. Il s'altère au bout d'un certain temps à l'air, et se colore.

Le bibrômhydrate de térébène s'obtient, lorsqu'on fait passer de l'acide brômhydrique dans de l'essence de térébenthine. Il se forme des cristaux de brômhydrate de camphène que l'on sépare par filtration à une température basse. Cette séparation, quoi qu'on fasse, est toujours bien incomplète. Il est aussi fort difficile de l'obtenir d'une composition constante, à cause de la petite quantité de vapeur de brôme qu'entraîne toujours avec lui l'acide brômhydrique, et qui forme dans la liqueur du brômoté-

rébène. La densité de ce corps est 1,279. Il se conserve parfaitement à l'air et paraît résister à cet agent tout aussi bien que le camphre liquide. Il contient :

C^{40}.......	56,15
H^{34}.......	7,78
Br^{2}.......	36,07
	100,00

Monoiodhydrate. Ce composé s'obtient en faisant passer de l'acide iodhydrique dans le térébène; le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et l'on a après saturation un liquide rouge foncé, qui purifié par la potasse, le mercure ou tout autre corps qui lui enlève l'iode simplement dissous, devient parfaitement incolore. Son odeur est agréable, camphrée, d'une densité de 1,084. Il contient :

C^{40}.......	30,59
H^{33}.......	8,14
I.	61,27
	100,00

Cet iodhydrate s'altère très rapidement à l'air en se colorant en rouge foncé. Sa rotation est nulle.

Le biiodhydrate se prépare de la même manière que le bibrômhydrate ; sa composition est analogue ; elle est représentée par la formule : $C^{40} H^{32}, I^{2} H^{2}$.

5840. *Action du chlore sur le térébène.* En traitant le térébène par le chlore à la suite d'une action très vive d'abord, mais qui ne se termine que très lentement, et seulement sous l'influence d'un courant prolongé de ce gaz, on obtient un corps visqueux, incolore lorsqu'il est dépouillé de chlore, doué d'une odeur particulière qui rappelle celle du camphre. Pendant toute la durée de la réaction, il se dégage du gaz chlorhydrique en très grande

abondance. Ce composé, qu'on désigne sous le nom de chlorotérébène, possède une densité de 1,360 à 15°. Sa composition est représentée par la formule $C^{40} H^{24} Ch^{8}$, qui s'accorde avec les analyses.

C^{40}.......	1500	44,35
H^{24}.......	175	4,51
Ch^{8}.......	1770	51,14
	3445	100,00

Le chlorotérébène provient donc du térébène dans lequel 8 atomes de chlore se seraient substitués à 8 atomes d'hydrogène. Sa rotation est nulle.

Dans la préparation du chlorotérébène, il se passe quelque chose d'analogue à la transformation en chlorocamphène du produit liquide dont on a fait mention au commencement de cet article. On remarque, en effet, qu'aussitôt après avoir retiré le chlorotérébène du vase dans lequel il s'est produit, il se fait dans son intérieur un dégagement très vif, et qui dure assez longtemps, d'une grande quantité d'acide chlorhydrique. On peut supposer qu'une partie de l'acide chlorhydrique, qui a pris naissance dans la transformation du térébène en chlorotérébène, s'est combinée avec celui-ci de manière à donner le chlorhydrate de chlotérébène

$$C^{40} H^{24} Ch^{8}, Ch^{2} H^{2},$$

et que celui-ci, en laissant échapper son acide, devient après cette perte

$$C^{40} H^{24} Ch^{8}.$$

c'est à dire du chlorotérébène.

Si l'on chauffe ce composé à des températures croissantes et ménagées, on le voit noircir, dégager une grande quantité d'acide chlorhydrique, ainsi qu'une liqueur incolore, quand on opère avec lenteur, mais qui dans le cas con-

traire change d'aspect aux différentes époques de la distillation, en prenant définitivement la couleur qui appartient aux résidus de camphre artificiel. Il reste dans la cornue du charbon pur. Cette expérience n'est pas simple; les produits de la distillation sont : 1° du chlorotérébène non altéré entraîné par l'acide chlorhydrique ; 2° un corps nouveau, le monochlorotérébène ; 3° du chlorhydrate de térébène.

Monochlorotérébène. Si l'on fait cette distillation sur de l'eau contenant une quantité de potasse suffisante pour arrêter l'acide chlorhydrique, la liqueur qui passe dans le récipient, séchée sur du chlorure de calcium, est le monochlorotérébène, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{40}\,H^{28}\,Ch^{4}.$$

Le brôme agit sur le térébène d'une manière analogue; on obtient, comme avec le chlore, un liquide visqueux, dont la densité est 1,978 à 20°. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^{40}\,H^{24}\,Br^{8}.$$

En traitant ce composé par la chaleur, il se comporte d'une manière analogue au chlorotérébène, et fournit des produits liquides, qui sont probablement le monobrômotérébène et le brômhydrate de térébène.

Quant à l'action de l'iode sur le térébène, elle est assez complexe, et les produits qui en résultent n'ont pas été examinés.

Térébylène.

5841. En décomposant le camphre liquide par la chaux, on obtient, non pas le térébène, mais une huile volatile que MM. Soubeiran et Capitaine désignent sous le nom de *térébylène.* Ses caractères sont entièrement analogues à ceux du camphylène; mais elle en diffère essentiellement par le refus qu'elle fait de former du camphre solide; l'acide

chlorhydrique s'y combine, la matière brunit, mais elle reste obstinément liquide.

Si l'on reprend la nouvelle combinaison produite par l'action du gaz chlorhydrique sur le térébylène, on trouve qu'elle n'a aucun pouvoir de rotation; ainsi le térébène comme le camphène change de nature en sortant de sa combinaison chlorhydrique; on voit donc que les propriétés du camphène et du térébène se correspondent parfaitement; tous deux éprouvent une modification moléculaire en sortant de leur combinaison, et donnent naissance à des corps nouveaux, qui n'ont pas de pouvoir de rotation, et qui produisent des camphres artificiels qui sont également dépourvus de cette propriété.

Le camphène, le camphylène, le térébène et le térébylène, nous offrent la série remarquable de quatre corps isomériques formés des mêmes éléments unis dans les mêmes rapports, ayant une même capacité de saturation, un poids atomique semblable, et qui, chacun, ont cependant un état moléculaire particulier. C'est peut être l'exemple le plus remarquable de polymorphie que la science possède encore.

Colophène.

5842. Ce corps est, ainsi que le térébène, le résultat de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'essence de térébenthine.

On mélange, peu à peu, l'acide sulfurique à l'essence, et on distille. Les premiers produits consistent en térébène. Lorsque la production du térébène vient à cesser, et qu'en chauffant jusqu'à 200° on n'en obtient plus, on augmente le feu sous la cornue, et l'on amène le produit visqueux qu'elle contient à une ébullition très vive. Il passe alors en abondance une huile visqueuse jaune clair qui, redistillée plusieurs fois seule, et en dernier lieu sur l'alliage de potassium et d'antimoine, constitue le colophène.

A cet état le colophène est incolore lorsqu'on le regarde en laissant venir à l'œil la lumière qui le traverse; mais si l'on tient le flacon un peu élevé, et si l'on a soin de diminuer l'intensité de la lumière blanche qui le traverse, on s'aperçoit que ce corps est doué d'une espèce de dichroïsme, et que la seconde couleur est le bleu indigo foncé, que l'on peut rendre très éclatant si l'on dispose convenablement le flacon par rapport à l'œil. Cette double couleur se retrouve dans presque toutes les combinaisons de ce corps.

La densité du colophène à + 9° est 0,940. Il est isomérique avec l'essence de térébenthine; mais la détermination de la densité de sa vapeur fait voir que cette formule doit être doublée; de sorte qu'on aurait pour l'atome de colophène:

$$C^{80} H^{64} = 4 \text{ vol. vapeur};$$

ce que confirment les relations qui existent entre le colophène et la colophane.

D'après la composition du colophène établie, nous pouvons nous rendre compte de l'opération qui lui a donné naissance ainsi qu'au térébène qui l'accompagne.

Au contact de l'acide et de l'essence, il se forme un sulfate de camphène et un sulfate de térébène, ou du moins du térébène. Le sulfate de térébène, s'il existe, se détruit donc, et après la séparation de ses éléments, acide sulfurique et térébène, il y a altération d'une certaine portion de celui-ci, par une portion correspondante d'acide sulfurique; elle donne pour résultats de l'acide sulfureux, du soufre, de l'eau, et enfin du charbon ou un corps beaucoup plus carboné que le térébène. La portion de térébène non décomposée distille, et c'est elle que l'on recueille; on en obtient moins que de colophène dans cette opération.

Le sulfate de camphène se détruit à son tour. Seulement, comme on pouvait s'y attendre, ce n'est pas le cam-

phène que l'on obtient, mais le colophène, c'est à dire un corps isomérique avec lui, et provenant d'une altération moléculaire qu'il subit.

Le colophène se forme, en outre, dans une circonstance fort remarquable. Si l'on distille de la colophane à feu nu et un peu vivement, l'on obtient de l'eau, un résidu charbonneux, et enfin une grande quantité de colophène.

Dans toutes les distillations de colophane, il se produit toujours, en même temps que le colophène, un corps de même composition que lui. Ce corps, qui est en moindre quantité que le colophène, est fluide comme l'essence de térébenthine, et n'a pas de rotation; ce qui tendrait à faire croire que ce corps n'est autre chose que du térébène. Or, on sait que M. Unverdorben a trouvé deux résines acides dans la colophane : l'acide pinique et l'acide sylvique. M. Deville pense que l'un pourrait être le résultat de l'oxydation du camphène, et donnerait du colophène à la distillation; l'autre, qui serait l'oxyde de térébène, fournirait le corps fluide et sans rotation.

Par l'action du chlore sur le colophène, on obtient deux produits, dont l'un dérive de ce dernier par substitution, et qu'on peut représenter par les formules suivantes :

$$C^{80} H^{64} Ch^{8} \text{ et } C^{80} H^{48} Ch^{16}.$$

En décomposant l'iodhydrate de térébène par la potasse à chaud, et purifiant le résultat par une distillation sur l'alliage de potassium, on obtient une huile incolore qui possède la même composition et la même densité de vapeur que le térébène, et que M. Deville désigne sous le nom de térébylène.

5843. *Action du chlore sur l'essence de térébenthine.* L'essence absorbe le chlore en produisant beaucoup de chaleur et un abondant dégagement de gaz chlorhydrique; on obtient pour résultat final un liquide très visqueux, in-

colore, d'une odeur particulière, camphrée et d'une saveur sucrée et amère en même temps.

Sa densité est la même que celle du chlorotérébène; comme lui sa composition est représentée par la formule

$$C^{40}\,H^{24}\,Ch^{8}.$$

On remarque après la préparation de ce corps le même dégagement d'acide chlorhydrique qui accompagne la formation du chlorocamphène et celle du chlorotérébène. Les mêmes raisonnements et les mêmes formules peuvent s'appliquer à l'explication de ce fait.

Ce chlorure se conduit au feu exactement comme le ferait un mélange de chlorocamphène et de chlorotérébène, le premier étant en quantité prépondérante. En effet, quand on chauffe doucement le chlorure d'essence, il dégage de l'acide chlorhydrique, laisse du charbon pour résidu, et donne des produits dont les premières portions sont cristallisées, et identiquement les mêmes que les cristaux obtenus dans la distillation du chlorocamphène, excepté pourtant que pour le chlorure d'essence, ils sont presque uniquement formés de camphre artificiel. Les dernières portions qui passent à la distillation sont les mêmes que celles que l'on obtient en traitant le chlorotérébène par la chaleur.

Brômure d'essence de térébenthine. Le brôme en réagissant sur l'essence de térébenthine, donne naissance à de l'acide brômhydrique et à un liquide rouge foncé, fumant, visqueux et très dense. Purifié par le charbon animal et la craie, puis séché sur du chlorure de calcium, le produit de cette réaction possède une densité de 1,975 à 20°, c'est à dire la même que celle du brômotérébène, et il est isomérique avec ce corps. Il contient :

C^{40}.....	27,36
H^{24}.....	2,68
Br^{8}.....	69,96
	100,00

L'iode agit sur l'essence de térébenthine exactement de la même manière que sur le térébène.

L'acide fluorhydrique ne paraît pas pouvoir se combiner avec elle.

L'acide fluosilicique ne paraît pas non plus agir d'une manière sensible sur l'essence.

L'acide acétique cristallisable ne s'y combine ni à froid ni à chaud.

L'acide phosphorique vitreux n'a qu'une action très faible et à peine sensible sur l'essence. Ce corps se colore seulement en rouge.

L'acide nitreux transforme l'essence en un produit résinoïde, noir, cassant. Il distille, pendant cette expérience dans laquelle la température de l'essence s'élève beaucoup, une huile rouge dont l'odeur rappelle en même temps un peu l'essence de térébenthine et beaucoup les amandes amères. La réaction est souvent assez vive pour enflammer l'essence.

—

5844. C'est ici le lieu de parler, en terminant cet article, d'une méthode fort simple au moyen de laquelle M. Wiggers est parvenu à préparer de grandes quantités de l'hydrate d'essence de térébenthine, que nous avons analysé, M. Péligot et moi, et dont il a été question dans le cinquième volume.

On sait que ce composé prend naissance lorsque l'essence de térébenthine humide est abandonnée à elle-même, et surtout lorsque la température est basse, aussi voit-on en hiver ce produit tapisser les flocons où l'on conserve de l'essence; mais la quantité de matière ainsi obtenue est toujours assez faible.

Le procédé de M. Wiggers est bien simple, il consiste à mettre l'essence de térébenthine en contact avec un mélange d'alcool et d'acide nitrique à 36°. M. Deville, qui a

répété et confirmé les expériences de M. Wiggers, indique comme réussissant très bien les proportions suivantes :

5 parties d'essence de térébenthine.
4 parties d'alcool.
1 partie d'acide nitrique.

On peut, en employant ces proportions, obtenir dans un assez court espace de temps des quantités considérables de cet hydrate, ce qui permettra de pouvoir en faire une étude approfondie.

ESSENCE DE CITRON.

5845. Nous avons déjà traité de cette substance dans le cinquième volume de cet ouvrage; nous n'ajouterons donc ici que quelques mots afin de compléter son histoire. On a vu que lorsqu'on fait passer dans l'huile de citron refroidie un courant de gaz chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit parfaitement saturée, il se sépare, par une exposition au froid suffisamment prolongée, une quantité de camphre solide dont le poids dépasse celui de l'essence employée, tandis qu'il reste pour résidu une certaine proportion de camphre liquide.

Le camphre solide de citron est remarquable par la facilité avec laquelle il se décompose. L'huile qui fait partie de ce composé ne conserve aucun indice du pouvoir rotatoire qui appartient à l'essence.

On sait qu'en décomposant le camphre solide de citron par la chaux à une température de 180° environ, on obtient une substance huileuse que j'ai désignée sous le nom de citrène. Ce corps possède une odeur de citron moins suave que celle de l'essence primitive; sa densité est sensiblement la même que celle de l'essence de citron rectifiée. Elle entre en ébullition à 165°, et ce point demeure assez fixe.

Il était important de déterminer par expérience la densité de l'essence de citron à l'état de vapeur, car on sait que

l'atome de ce corps dans le camphre solide est précisément égal à la moitié de celui du camphène dans le camphre qui lui correspond. Or, les nombres qui ont été obtenus par MM. Soubeiran et Capitaine, d'une part, et par M. Cahours, d'une autre, démontrent qu'à l'état libre le citrène possède le même mode de condensation que le camphène, d'où il suit que quatre volumes d'acide chlorhydrique en prennent quatre de camphène et deux de citrène, pour former les camphres de térébenthine et de criton.

Le citrène traité de nouveau par le gaz chlorhydrique se comporte en apparence comme l'essence de citron elle-même ; il se colore et produit tout à la fois un camphre solide et un camphre liquide.

Le camphre liquide de citron se prépare en soumettant à un froid de — 10° la liqueur d'où s'est déposé le camphre solide; on le sépare ensuite de la matière brune qui le salit, en le filtrant dans un tube à travers une longue couche de charbon animal pur, recouvert d'un peu de craie. Mais l'analyse fournit toujours des nombres qui ne peuvent s'accorder avec aucune composition atomique, quoiqu'il paraisse avoir la même composition que le camphre solide.

Le camphre liquide de citron étant décomposé par la chaux, fournit un corps que nous désignerons sous le nom de citrilène, et dont la densité à l'état liquide est égale à 0,880, et par conséquent plus forte que celle de l'essence de citron et du citrène. Son point d'ébullition varie entre 168 et 175°. La densité de sa vapeur est la même que celle du citrène; de même que la dernière, il a perdu tout pouvoir de rotation sur la lumière polarisée.

On voit en résumé que l'histoire de l'essence de citron présente une grande analogie avec celle de l'essence de térébenthine. Toutes deux fournissent avec l'acide chlorhydrique deux combinaisons, l'une solide, l'autre liquide, qui sont isomériques. On remarque toutefois entre ces

deux huiles une différence essentielle. Tandis que l'essence de térébenthine conserve, dans le camphre solide, le pouvoir de rotation qu'elle possède à l'état isolé, et que cette rotation n'a pas disparu, mais qu'elle s'est affaiblie seulement dans le camphre liquide, l'essence de citron ne montre plus dans aucune de ses combinaisons avec l'acide chlorhydrique la propriété qu'elle avait de dévier à droite le plan de polarisation de la lumière. S'il est possible de supposer que l'essence de térébenthine soit entrée sans altération dans le camphre solide, on ne peut se refuser à reconnaître que dans aucune de ses combinaisons l'essence de citron n'a conservé son état moléculaire primitif.

L'essence de citron mise en contact avec l'alcool nitrique, dans les mêmes circonstances que l'essence de térébenthine, donne une substance qui est isomorphe et isomérique avec l'hydrate d'essence de térébenthine. Il n'y a aucun moyen d'établir entre ces deux corps de différences physiques. On serait porté à croire à leur identité chimique. Ces deux essences forment en outre des hydrates liquides, qui n'ont été jusqu'à présent soumis à aucun examen.

ESSENCE D'ORANGE.

J. Dumas. *Journal l'Institut.*

Soubeiran et Capitaine, *Journ. de pharm.*, t. 26, p. 65.

3846. On l'extrait par la pression du zeste de l'orange (fruit mûr du *citrus aurantium*); son odeur est suave; elle est jaunâtre et fluide. Lorsqu'elle a été purifiée, elle est parfaitement incolore; sa densité est égale à 0,835; elle entre en ébullition vers la température de 180°, et possède un pouvoir de rotation à droite remarquable. Cette substance fournit à l'analyse les résultats suivants :

C^{40}..........	1530.........	88,5
H^{32}..........	200.........	11,5
	1730	100,0

D'où l'on voit, qu'elle possède exactement la composition

de l'essence de citron. En outre, les nombres qui résultent de la détermination de la densité de sa vapeur conduisent, comme pour cette dernière, à considérer la formule C^{40} H^{32} comme en représentant quatre volumes.

L'essence d'orange fournit avec le gaz chlorhydrique du camphre solide et du camphre liquide. Le premier seul a été examiné ; il est identique avec le camphre de citron. En effet, son odeur est la même, sa forme cristalline aussi. Il fond également à 50°. Il est aussi très facilement décomposable. Sa composition chimique est enfin la même. Car, il renferme :

C^{20}.........	765,0.........	57,97
H^{18}.........	112,5.........	8,51
Cl^{2}.........	442,6.........	33,52
	1320,1	100,00

Le camphre d'orange ne possède point de pouvoir rotatoire.

ESSENCE DE BERGAMOTTE.

J. Dumas. *Journal l'Institut.*

Soubeiran et Capitaine. *Journ. de pharm.*, t. 26, p. 68.

5847. Cette huile s'extrait par expression du zeste de la bergamotte (fruit mûr du *citrus bergamium*). Ainsi préparée, elle est jaune; mais rectifiée par la distillation avec de l'eau, elle est parfaitement limpide et incolore. Cette essence possède un point d'ébullition très variable. La première partie qui passe à la distillation présente une densité d'environ 0,850 ; la densité de la dernière portion est d'environ 0,877. Le pouvoir de rotation de ces deux portions est aussi très différent.

Il reste maintenant à déterminer si ce singulier résultat provient de la préexistence de deux huiles volatiles dans l'essence de bergamotte, ou de l'altération qu'aurait éprouvée cette dernière pendant sa distillation avec de l'eau.

La composition de cette substance est la même que celle de l'essence de citron.

La densité de la vapeur de l'essence de bergamotte prise sur la partie qui a distillé en premier lieu, est aussi la même que celle de l'essence de citron.

ESSENCE D'ÉLÉMI.

Bonastre, *Journal de Pharmacie*, t. 8, p. 388.
Deville, *Observations inédites.*
Stenhouse, *Revue scientifique*, année 1840.

5848. M. Bonastre avait signalé la présence de cette essence dans la résine élémi, et il la préparait en soumettant cette résine à la distillation avec de l'eau. Elle possède, d'après MM. Deville et Stenhouse, la composition des essences de citron et de térébenthine. J'avais obtenu le même résultat.

Cette substance est liquide, incolore, d'une limpidité et d'une homogénéité parfaites. Sa densité à 15° est de 0,849, son indice de réfraction 1,472, son point d'ébullition est à 174 : c'est une des essences qui possèdent le pouvoir de rotation à gauche le plus considérable. Elle donne à l'analyse des nombres qui se confondent avec ceux que fournit la formule $C^{20} H^{16}$, adoptée d'après son poids atomique.

L'essence d'élémi absorbe une quantité considérable de gaz chlorhydrique et produit deux camphres artificiels, l'un solide, qu'on obtient en grande abondance, et l'autre liquide. Ces deux substances sont isomériques et présentent à l'analyse la composition suivante :

C^{20}	765,0	57,97
H^{18}	112,5	8,51
Ch^2	442,6	33,52
	1320,1	100,00

L'essence d'élémi se trouve toute formée dans la résine élémi; mais celle-ci est un produit de consistance et de

propriétés très variables; il y en a des espèces très dures qui donnent peu d'essence à la distillation, d'autres au contraire, très molles et visqueuses, plus riches en principe volatil. C'est ce qui explique les différences assez grandes observées entre les quantités d'essence obtenues par les différents expérimentateurs.

ESSENCE DE POIVRE.

J. Dumas. *Journal l'Institut.*

Soubeiran et Capitaine. *Journal de pharmacie*, t. 26, p. 83.

3849. Cette huile s'extrait du poivre ordinaire (*piper nigrum*). A l'état frais, elle est limpide et incolore; mais, peu à peu, elle devient jaunâtre. Son odeur est analogue à celle du poivre, mais elle ne partage pas la saveur brûlante de ce dernier. Rectifiée par distillation avec de l'eau salée et desséchée sur du chlorure de calcium fondu, elle est parfaitement incolore et très fluide. Sa densité est égale à 0,864. Son point d'ébullition est compris entre 167 et 170°. J'ai reconnu que cette substance renferme le carbone et l'hydrogène dans les mêmes proportions que l'essence de térébenthine. La densité de sa vapeur est encore la même que celle de cette dernière, d'après MM. Soubeiran et Capitaine.

En faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans de l'huile de poivre, elle en absorbe une grande quantité et se colore beaucoup comme le font toutes les essences analogues; mais on n'observe jamais aucune apparence de cristallisation. Le camphre liquide de poivre se purifie facilement quand on le filtre sur une couche de charbon recouvert d'un peu de craie; il devient alors tout à fait incolore. L'analyse de ce corps ne conduit à aucune composition calculable. Peut être contient-il deux essences différentes, n'ayant pas la même capacité de saturation; ou bien encore une essence particulière qui ne se combinerait pas avec l'acide chlorhydrique.

ESSENCE DE CUBÈBE.

SOUBEIRAN et CAPITAINE. *Journ. de pharm.*, t. 26, p. 73.

5850. L'essence de cubèbe rectifiée possède une consistance assez visqueuse. Sa densité est de 0,929. Quand on la distille à feu nu, dans une cornue de verre, l'essence bouillante fait bientôt monter le thermomètre jusqu'à 250°; il reste stationnaire pendant assez longtemps entre 250 et 260°; plus tard la température s'élève davantage et l'huile se colore. Distillée, elle laisse un résidu noir et épais d'huile altérée; ce qui ne permet pas de prendre la densité de sa vapeur.

Cette distillation présente une circonstance remarquable. Quoique l'huile ait été mise en contact avec le chlorure de calcium, pendant plusieurs jours, à une température de 40 à 45°, les premières parties qui passent à la distillation sont mêlées de quelques gouttelettes d'eau qui continuent à se montrer pendant assez longtemps. L'huile contient certainement un hydrate que le chlorure de calcium ne saurait décomposer. En effet, si l'on sèche immédiatement par le chlorure de calcium ce premier produit de la distillation dans lequel apparaissent quelques gouttelettes d'eau, l'huile obtenue n'a plus qu'une densité de 0,919 et sa consistance est moins épaisse.

La composition de l'huile de cubèbe est exactement la même que celle de l'essence de térébenthine, savoir :

Carbone. . .	88,5
Hydrogène. .	11,5
	100,0

Cette identité de composition se trouve pleinement confirmée par celle du camphre qu'elle fournit avec l'acide hydrochlorique.

L'essence de cubèbe que l'on soumet à l'action d'un courant de gaz hydrochlorique sec se trouble bientôt, et plus

tard se colore en rouge brun foncé. Elle finit par se prendre en une masse cristalline, qui fournit par l'expression et par des dissolutions alcooliques réitérées des cristaux parfaitement nets.

Le camphre de cubèbe forme de longs prismes rectangulaires obliques. Il n'a ni odeur ni saveur; l'alcool le dissout assez bien à froid. Une dissolution alcoolique, préparée à chaud, se prend en masse par le refroidissement. Chauffé dans un bain d'huile, il entre en fusion quand la température du bain est à 131 degrés.

La matière d'où le camphre de cubèbe cristallisé se sépare, ne laisse rien déposer par un séjour d'une heure dans un mélange réfrigérant à un froid de — 10 degrés. Elle forme alors un liquide presque noir, d'une odeur de castoréum et de cubèbe, qu'on ne peut blanchir par aucun moyen.

Le camphre de cubèbe donne :

Cubébène	Carbone. . .	30 at. . .	1146,52	} = 74,01	
	Hydrogène .	24 at. . .	149,75		
	Chlore. . . .	2 at. . .	442,65	} = 25,99	
	Hydrogène .	2 at. . .	12,48		
			1751,40	100,00	

L'huile volatile de cubèbe, bien qu'elle contienne les mêmes proportions d'hydrogène et de carbone que les essences de térébenthine et de citron, diffère donc de l'une et de l'autre par la composition atomique qui est précisément intermédiaire : l'atome d'essence de cubèbe, déduit de sa capacité de saturation, étant formé de 30 at. de carbone et 24 at. d'hydrogène, soit:

C^{30}....	1146,525	88,5
H^{24}....	149,754	11,5
	1296,279	100,0

L'essence de cubèbe dévie le plan de polarisation à

gauche, comme l'essence de térébenthine ; seulement son action est un peu plus faible.

Dans la combinaison cristallisée qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique, l'huile volatile de cubèbe conserve un pouvoir dans le même sens ; mais il se trouve augmenté.

ESSENCE DE GENIÈVRE.

J. Dumas. *Journal l'Institut.*

Soubeiran et Capitaine. *Journ. de pharm.*, t. 26, p. 78.

A. Laurent. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.*

5851. J'ai analysé l'essence de sabine provenant du *juniperus sabina*, et j'ai trouvé qu'elle possède la même composition que l'essence de térébenthine.

L'essence de genièvre, provenant du *juniperus communis*, possède une teinte légèrement citrine. Lorsqu'on la rectifie en la distillant avec de l'eau, les quatre premiers cinquièmes qui passent sont formés par une huile parfaitement blanche. Celle qui distille ensuite présente une teinte légèrement citrine. Il reste dans la cucurbite un peu d'huile épaisse.

Les deux produits desséchés séparément par le chlorure de calcium possèdent la même composition. L'huile citrine qui constitue le deuxième produit de la distillation, après sa dessiccation par le chlorure de calcium, présente une densité de 0,881. Celle de l'huile blanche est de 0,855. Son point d'ébullition commence à 155 degrés, mais le thermomètre monte jusqu'à 163 degrés, où il reste stationnaire.

M. Blanchet a trouvé que l'essence de genièvre possède une composition semblable à celle de l'essence de térébenthine. D'après MM. Soubeiran et Capitaine, la densité de sa vapeur est = 4,834 comme celle de l'essence de térébenthine.

Quand on fait passer dans l'essence de genièvre du gaz chlorhydrique sec, elle se colore ; mais la matière sursaturée de gaz ne laisse rien déposer, même par un froid

de—20°. Saturée par la craie pour la débarrasser de l'acide libre, elle ne fournit pas davantage de camphre solide. Cependant, elle contient, à l'état de combinaison, une forte proportion d'acide ; de sorte que, contrairement aux huiles essentielles, dont nous nous sommes occupés jusqu'à présent, l'huile de genièvre ne paraît donner qu'un chlorhydrate liquide, qui contient :

Carbone...	66,16
Hydrogène.	9,09
Chlore.....	24,75
	100,

Ce camphre aurait donc une composition semblable à celle du camphre de cubèbe, savoir :

Junipène............	1296,27	74,01
Acide chlorhydrique ..	455,13	25,93
	1751,40	100,00

Ce qui correspond à la formule $C^{30} H^{24} Cl^2 H^2$.

On a donné au radical du camphre de genièvre le nom de *junipène*, qui rappelle sa propriété de se combiner au gaz chlorhydrique, et celle de faire un camphre liquide.

L'essence de genièvre a un pouvoir de rotation à gauche, mais considérablement plus faible que celui de l'essence de térébenthine.

ANÆTHÈNE.

A. Cahours. *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. 2, p. 305.

5852. C'est sous ce nom que nous désignerons la partie la plus volatile de l'essence de fenouil amer. Cette substance, qu'il est très difficile de purifier d'une manière complète, possède la même composition que les essences de citron et de térébenthine. Elle bout à 190° et renferme

C^{60}...	2550	88,23
H^{48}...	300	11,77
	2550	100,00

Lorsqu'on fait arriver lentement un courant de bioxyde d'azote dans cette matière, elle s'épaissit, se trouble, et l'addition de l'alcool à 0,80 détermine la précipitation d'une substance blanche, soyeuse, qu'on purifie par des lavages réitérés à l'aide de ce véhicule.

Cette substance, à l'état de pureté, est solide, blanche, cristallisée en aiguilles très fines d'apparence soyeuse ; une température de 100° l'altère ; elle jaunit, et sous l'influence d'une température un peu supérieure, elle se détruit complètement ; elle est à peine soluble dans l'alcool à 0,80, un peu plus soluble dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'éther. Elle se dissout dans une solution concentrée de potasse caustique ; les acides la précipitent de cette dissolution.

Elle possède, d'après M. Cahours, la composition suivante :

C^{60}	2250	55,44
H^{48}	300	7,39
Az^{8}	708	17,44
O^{8}	800	19,73
	4058	100,00

D'où il suit que cette substance peut être considérée comme une combinaison de bioxyde d'azote avec un carbure d'hydrogène isomère de l'essence de térébenthine, et qui serait par conséquent analogue aux camphres artificiels de térébenthine et de citron.

VALÉRÈNE.

GERHARDT et CAHOURS. *Observations inédites.*

5853. L'essence de valériane est formée de deux huiles : l'une oxygénée que nous étudierons plus loin, l'autre formée seulement de carbone et d'hydrogène, et renfermant ces éléments dans les mêmes proportions que l'essence de térébenthine. Cette dernière substance à laquelle MM. Gerardt et Cahours ont donné le nom de valérène est inco-

lore, plus légère que l'eau, douée d'une odeur aromatique assez agréable et différant complètement de celle de la valériane.

Cette matière diffère essentiellement des essences qui appartiennent au groupe qui comprend les essences de térébenthine et de citron, en ce qu'elle n'est pas vivement attaquée par l'acide nitrique même fumant. Dans cette réaction il ne se produit pas de matière résinoïde comme avec ces dernières, mais bien une substance qui possède toutes les propriétés du camphre des laurinées, L'acide sulfurique de Nordhausen dissout cette essence en prenant une couleur rouge foncée ; si on laisse les matières en contact pendant vingt-quatre heures et qu'ensuite on ajoute de l'eau au mélange, il ne se sépare qu'une faible quantité de matière huileuse, et si l'on neutralise ensuite la liqueur acide par du carbonate de baryte, on obtient un sel soluble de cette base.

Les autres propriétés de cette substance n'ont pas été étudiées.

CYMÈNE.

Gerhardt et Cahours. *Ann. de chimie et de physique*, 3me série, tome 1, p. 102.

5854. Ce principe qui accompagne constamment le cuminol dans l'essence de cumin, ne peut pas en être séparé, à l'état de pureté, par une simple distillation. Bien qu'il soit beaucoup plus volatil que le principe oxygéné de cette essence, il en entraîne toujours une certaine quantité, de sorte que, pour l'isoler, il faut avoir recours au moyen suivant.

Celui-ci consiste à rectifier sur de la potasse en fusion les premières portions du produit de la distillation de l'essence de cumin. La potasse retient alors tout le cuminol à l'état d'acide cuminique, et le cymène passe parfaitement pur.

Ainsi obtenu, le cymène se présente sous la forme d'un liquide incolore, réfractant fortement la lumière, et d'une

odeur citronnée fort agréable. Son point d'ébullition est fixe à 165°, il distille sans altération; il est en général bien plus stable que le cuminol, et l'air est sans action sur lui.

Il est insoluble dans l'eau, il se dissout, au contraire, avec facilité dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas à froid; l'acide sulfurique fumant le dissout avec une couleur rouge foncée, et sans dégagement d'acide sulfureux, si l'on évite l'échauffement du mélange. Il se produit alors une véritable combinaison entre le cymène et l'acide sulfurique, combinaison qui présente tous les caractères des acides viniques. L'eau la dissout en faisant disparaître la teinte rouge.

L'acide nitrique, de concentration moyenne, n'attaque pas le cymène à froid, mais quand on vient à chauffer le mélange, il se manifeste un dégagement de vapeurs nitreuses, et le cymène se transforme, peu à peu, en un acide particulier, qui se précipite, par le refroidissement, sous la forme d'une masse cailleboteuse. Cet acide est assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ne cristallise que fort difficilement. Par la chaleur, il se décompose en partie, et se sublime en partie sous forme d'aiguilles extrêmement fines et légères, ou de flocons lanugineux.

L'acide nitrique fumant attaque vivement le cymène en produisant le même acide, ainsi qu'une résine jaune.

La potasse caustique, sous quelque forme qu'on l'employe, est sans action sur le cymène.

Le chlore et le brôme attaquent ce corps même à froid, en dégageant de l'acide chlorhydrique, ou bromhydrique, et en produisant un corps chloré ou bromé, qui se décompose par la distillation. Il contient :

C^{40}....	1500,0	89,5
H^{28}....	195,0	10,5
	1675,0	100,0

Cette composition s'accorde très bien avec la densité de sa vapeur qui est de 4,64

Le cymène présente donc la même composition et le même état de condensation que le produit, obtenu par la réaction de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre; il est également isomérique avec le corps que M. Deville a récemment obtenu en décomposant, à une température élevée, l'essence de térébenthine par l'acide carbonique.

En considérant la composition du cymène et celle du cuminol, on pourrait croire que ces deux corps se sont formés simultanément par l'effet d'une décomposition de l'eau, en présence d'un principe $C^{40}H^{24}$, qui aurait fixé les éléments de cette dernière de la même manière que le fait l'essence d'amandes amères, suivant les expériences de M. Frémy. On sait en effet que celle-ci, soumise à l'action de la potasse aqueuse et à l'abri de l'air, s'empare de 2 atomes d'eau pour donner

$$C^{28}H^{12}O^{2} + H^{4} = \text{huile particulière, et}$$
$$C^{28}H^{12}O^{2} + O^{2} = \text{acide benzoïque.}$$

On aurait donc également :

$$C^{40}H^{24} + H^{4} = \text{cymène, et}$$
$$C^{40}H^{24} + O^{2} = \text{cuminol.}$$

On serait même tenté d'envisager ces corps comme appartenant à une seule et même série, car $C^{40}H^{24}O^{2}$ n'est, au premier abord, autre chose que $C^{40}H^{28}$, dans lequel deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents d'oxygène. Par une action oxydante on devrait donc pouvoir transformer le cymène en cuminol ou en acide cuminique; mais on n'a pu jusqu'à présent obtenir aucun de ces deux corps ni par l'emploi de l'acide nitrique, ni par l'emploi d'un mélange d'acide sulfurique et de bichrômate de potasse.

3855. *Acide sulfo-cyménique.* Cet acide s'obtient facilement lorsqu'on dissout le cymène dans l'acide sulfurique de Nordhausen. La dissolution s'effectue déjà à la température ordinaire. Si l'on évite un trop grand excès d'acide sulfurique et que l'on refroidisse le vase où se fait le mélange, il ne se dégage pas une trace d'acide sulfureux, bien que le liquide se colore fortement. Quand on y ajoute ensuite de l'eau, la coloration disparaît et le tout se dissout sans résidu. Cependant, si la dissolution est abandonnée à elle-même pendant quelque temps, il s'en sépare une petite quantité d'une matière huileuse, dont on peut toutefois empêcher la formation en saturant immédiatement la liqueur par du carbonate de baryte. Le carbonate de baryte donne naissance à un dépôt de sulfate et à un sel de baryte soluble. Ce dernier s'obtient par la concentration du liquide à l'état de paillettes nacrées d'un grand éclat. Il cristallise même avec tant de facilité, que sa solution se prend en masse par le refroidissement lorsqu'elle est bien concentrée.

Ce sel est composé de :

C^{40}..........	1500,0........	42,6
H^{26}..........	162,5........	4,6
Ba..........	856,5........	24,3
S^2..........	402,3........	11,4
O^6..........	600,0........	17,1
	3521,6	100,0

Le sulfo-cyménate de baryte est isomérique avec le sulfo-camphénate de la même base obtenu par M. Delalande. Il est comme ce sel fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et présente une saveur amère avec un arrière-goût douçâtre et nauséabond. Sa solution peut être portée à l'ébullition sans se décomposer.

Les sulfo-cyménates sont tous fort solubles dans l'eau.

La solution du sel de baryte n'occasionne pas de précipité dans les dissolutions d'acétate de plomb, de bichlorure de mercure, de nitrate d'argent, de perchlorure de fer et de nitrate de cuivre.

Ce que nous venons de dire dans ce chapitre suffit pour caractériser complètement ce groupe de composés. Il existe encore un assez grand nombre de substances qui se rapprochent des précédentes et par leur composition et par l'ensemble de leurs propriétés; ainsi, nous retrouverons dans les huiles de girofle et de piment, outre une huile acide, une substance qui possède la même composition que l'essence de térébenthine. Le camphre, soumis à la distillation avec de l'acide phosphorique anhydre, nous présentera un composé qui paraît se confondre entièrement avec le cymène, etc.

Nous nous contentons de les indiquer ici; nous entrerons dans quelques détails à leur égard lorsque nous traiterons des produits qui les contiennent à l'état de mélange, ou dont ils dérivent sous l'influence de réactions chimiques.

CHAPITRE III.

ALCOOLS.

Nous allons traiter dans ce chapitre d'une classe de composés intéressants dont le nombre s'est singulièrement accru dans ces dernières années, et qui se rapprochent, par l'ensemble de leurs réactions, de l'alcool ordinaire.

HUILE DE POMMES DE TERRE.

SCHÈELE.
FOURCROY et VAUQUELIN.
SCHRADER. *Bibliothèq. univers.*, t. 4, p. 226.

Pelletan. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 30, p. 221.
J. Dumas. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 214.
A. Cahours. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 70, p. 81.
J. Dumas et Stas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 73, p. 128.
A. Cahours. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 75, p. 193.
Balard. *Observations inédites.*

3856. Tout le monde sait que les eaux de vie de grains et de pommes de terre possèdent une odeur et une saveur détestables dont on a longtemps ignoré la cause. Il est hors de doute, aujourd'hui, qu'une huile particulière, qui se sépare à la rectification des eaux de vie qu'on vient de citer, constitue le principe qui leur communique cette odeur, ainsi que la saveur qu'on leur reproche.

Un grand nombre de chimistes se sont occupés de l'étude de cette matière. Schèele, le premier, a constaté son existence dans les esprits de grains; il a vu qu'elle s'en séparait par le froid, et qu'elle pouvait, une fois isolée, infecter des esprits purs en s'y dissolvant.

Fourcroy et Vauquelin ont admis que cette huile, loin d'être un produit de la fermentation, comme quelques uns l'avaient cru, était, au contraire, toute formée dans le grain d'orge, par exemple, qui, épuisé par des lavages à l'eau, cède ensuite son huile à l'alcool pur. M. Payen a été plus loin, et a précisé l'organe qui servirait de siège à cette huile, au moins dans la pomme de terre. C'est la fécule, et la partie tégumentaire de la fécule seule, qui renfermerait cette substance huileuse. Il est devenu plus probable, cependant, que cette huile se forme par la fermentation elle-même.

Quant à sa nature et à sa composition, elles ont été complètement éclairées par M. Cahours. Cette matière remarquable se range dans la classe des principes immédiats les mieux définis, et on doit la considérer comme un al-

cool particulier isomorphe avec l'alcool ordinaire, et appartenant à la série intéressante qui comprend ce dernier corps, l'esprit de bois et l'éthal.

On est obligé d'admettre, dans l'huile de pommes de terre et les combinaisons qui en dérivent, l'existence d'un radical particulier $C^{20} H^{20}$, qu'on peut facilement obtenir à l'état isolé. L'existence de ce radical une fois admise, les combinaisons auxquelles il donne naissance peuvent se formuler d'une manière nette et facile; ainsi l'on aura :

$C^{20} H^{20}$, amylène.

$C^{20} H^{20}, H^4 O^2$, bihydrate, ou huile de pommes de terre.

$C^{20} H^{20}, Br^2 H^2$, bromhydrate d'amylène.

$C^{20} H^{20}, I^2 H^2$, iodhydrate d'amylène.

$2S O^3, C^{20} H^{20}, H^2 O$, bisulfate d'amylène correspondant à l'acide sulfovinique.

$SO^3, Ba O + SO^3, C^{20} H^{20}, H^2 O + H^4 O^2$, sulfoamylate de baryte.

$C^8 H^6 O^3, C^{20} H^{20}, H^2 O$ acétate d'amylène.

Amylène.

5857. L'amylène se présente, d'après M. Cahours, sous la forme d'un liquide incolore, limpide, doué d'une odeur particulière aromatique, huileux, plus léger que l'eau, bouillant vers 160.

On l'obtient en distillant l'huile de pomme de terre sur de l'acide phosphorique anhydre à plusieurs reprises. Le produit de la réaction distillé enfin sans addition, donne une substance pure.

L'analyse de ce corps l'a fait reconnaître pour un véritable carbure d'hydrogène ayant même composition que le méthylène et le gaz oléfiant, et ne différant de ces derniers que par l'état de condensation de ses éléments. Il renferme :

Carbone...............	85,95
Hydrogène.............	14,05
	100,00

La détermination de la densité de sa vapeur conduirait au nombre 5,061, la densité calculée serait de 4,904.

En effet, on a :

20 vol. carbone........	8,432
20 vol. hydrogène......	1,376
	9,808

$$\text{Densité calculée} = \frac{9{,}808}{2} = 4{,}904$$

D'après les nouvelles recherches de M. Balard, l'amylène serait susceptible de se convertir, au moment même où il se sépare, en plusieurs carbures d'hydrogène, inégalement volatils et susceptibles d'être isolés par une distillation ménagée.

Bihydrate d'amylène, ou Alcool amylique.

5858. C'est un liquide huileux, incolore, très fluide, volatil, doué d'une odeur forte et d'une saveur âcre et brûlante. Respirée à l'état de vapeur, cette huile occasionne une constriction de la poitrine et provoque fortement la toux. Elle ne s'enflamme que difficilement; il faut pour cela qu'elle ait été chauffée; elle brûle alors avec une flamme d'un bleu très pur. A l'état de pureté, elle entre en ébullition à 132 degrés sous la pression de $0^m,76$; sa pesanteur spécifique est égale à 0,8184, à la température de 15°.

Placée dans un flacon rempli d'air et ouvert fréquemment dans l'espace de deux années, cette huile n'éprouva qu'une altération peu sensible; elle possédait seulement alors une réaction faiblement acide; agitée avec de la magnésie caustique, une petite portion de cette base fut dissoute.

En faisant évaporer à une douce chaleur le sel magnésien, on obtint une masse de structure cristalline, soluble dans l'eau, qui, décomposée par un acide, laissa dégager une substance huileuse, présentant beaucoup d'analogie avec l'acide valérianique.

Mis en contact avec l'acide hydrochlorique gazeux, l'alcool amylique en absorbe promptement des quantités considérables, dégage de la chaleur et brunit. L'acide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur en se colorant en rouge violacé, et donne un composé analogue à l'acide sulfovinique. Distillé avec du phosphore et du brôme ou de l'iode, il donne naissance à des composés du genre des éthers. Lorsqu'on y fait passer pendant quelques heures du chlore gazeux desséché, ce gaz est absorbé; l'huile s'échauffe, laisse dégager une grande quantité d'acide hydrochlorique, et donne un produit qui se rapproche beaucoup du chloral. Enfin, distillée à plusieurs reprises sur de l'acide phosphorique anhydre, elle laisse dégager un carbure d'hydrogène volatil.

Le résidu de la rectification de l'alcool dans les distilleries d'eau de vie de fécule contient cette huile, mêlée d'une assez grande quantité d'alcool; aussi, le point d'ébullition de l'huile brute se trouve-t-il ordinairement placé entre 90° et 95°. Pour la purifier, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, et on la distille ensuite, jusqu'à ce que son point d'ébullition soit parvenu à 132°; à cette époque, on change de récipient et l'on obtient un liquide dont le point d'ébullition ne varie plus pendant toute la durée de la distillation. Une nouvelle rectification donne un produit parfaitement pur, qui renferme :

Carbone...........	68,63
Hydrogène.........	13,43
Oxygène...........	17,94
	100,00

Ces analyses conduisent à la formule $C^{20}H^{24}O^{2}$. Les nombres déduits de la détermination de la densité de la vapeur doivent faire considérer la formule ci-dessus comme représentant quatre volumes. Comme la formule peut se décomposer en $C^{20}H^{20}$, $H^{4}O^{2}$, rien n'empêche de considérer cette substance comme formée d'un hydrogène carboné isomère du gaz oléfiant, et de vapeur aqueuse. En effet, la densité de cette substance, obtenue par expérience, est de 3,147.

Le calcul donnerait :

20 vol. vap. carbone....	8,432
24 vol. hydrogène......	1,654
2 vol. oxygène........	2,205
	12,291

$$\frac{12,291}{4} = 3,073$$

L'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool amylique n'a pas amené M. Balard aux mêmes résultats que M. Cahours : au lieu d'un hydrogène carboné doué d'une température d'ébullition constante, il a obtenu un produit qui bout vers 60°, mais dont le point d'ébullition va croissant d'une manière graduelle jusqu'à 250° au moins. Les produits recueillis, soit à cette température extrême, soit à des températures intermédiaires, ont constamment offert, du reste, la composition de l'hydrogène bicarboné.

Ce mélange de carbures isomériques, diversement volatils, peut encore être obtenu par l'action de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc sur l'alcool amylique.

Cet alcool, agité avec une solution de chlorure de zinc marquant 70° au moins au pèsesel, ne se mêle point avec elle et s'en sépare aisément par le repos; mais, si l'on chauffe ces deux corps, le mélange a lieu, et le liquide homogène qui en résulte commence à distiller à la température de 130° environ. Si l'on redistille le produit ob-

tenu, son ébullition qui commence à se manifester à 60° continue sans interruption, la température s'élevant successivement, jusqu'à près de 300°. Par des distillations successives du produit le plus volatil, on obtient un liquide dont le point d'ébullition se trouve compris entre 35 et 39°. Ce liquide, d'une odeur légèrement alliacée, et qui rappelle complètement celle des produits de la décomposition du caoutchouc par le feu, est aussi un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène carboné. La densité de sa vapeur est de 2,68°. Un carbure d'hydrogène dont la composition serait $C^{20} H^{20}$, et dont l'équivalent contiendrait 4 volumes de vapeur, aurait pour densité 2,45. Ce carbure d'hydrogène est donc le véritable *amylène*, l'analogue du gaz oléfiant. En effet, l'éther chloramylique donne naissance à ce produit, quand on fait passer sa vapeur sur de la chaux mêlée de potasse et chauffée à 200°, circonstance dans laquelle l'éther chlorhydrique de l'alcool ordinaire donne lui-même du gaz oléfiant.

Si l'on traite par une nouvelle quantité de chlorure de zinc la portion du produit d'où l'on a séparé le carbure précédent, et si on la distille de nouveau en recohobant même les produits, dans la cornue qui renferme le chlorure, afin qu'aucune portion du liquide n'échappe à son action, il se rassemble, peu à peu, à la surface de la liqueur saline, une matière huileuse qui n'est plus miscible avec elle. Cette huile bout à une température qui est loin d'être constante, car dans les expériences de M. Balard elle a paru varier de 160 à 260°.

Les premiers produits renferment un liquide qu'on obtient plus abondamment par l'acide sulfurique, et qui paraît n'être que l'éther amylique ; mais la plus grande portion est formée par un mélange de carbures isomériques analogues à celui que l'on obtient par l'action de l'acide phosphorique anhydre.

Action de l'acide sulfurique sur l'huile de pommes de terre.

5859. L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool amylique est plus compliquée encore, d'après M. Balard, que celle du chlorure de zinc. Si l'on fait un mélange, à volumes égaux, d'alcool amylique, d'acide sulfurique et d'eau, et si on le porte jusqu'à l'ébullition, qui commence à se manifester à 140° environ, on ne parvient pas, même en ajoutant de nouvel alcool amylique pour remplacer celui qui se dégage, à prévenir le dégagement d'acide sulfureux.

Il reste dans la cornue une masse visqueuse très abondante; le produit distillé contient le carbure très volatil que fournit le chlorure de zinc, de l'alcool amylique indécomposé, les carbures isomériques avec l'hydrogène bicarboné et peu volatils; mais la portion de liquide qui distille entre 165 et 175°, possède une composition qui la rapproche de celle du monohydrate d'amylène, et une densité de vapeur qui justifie cette composition. Ce composé qui, comme l'éther ordinaire donne 2 volumes de vapeur, mériterait donc une étude approfondie, mais la production simultanée de quelques carbures d'hydrogène, d'une volatilité analogue à la sienne, rendra probablement très difficile sa complète purification.

Lorsqu'on met en contact parties égales en poids d'huile de pommes de terre et d'acide sulfurique à 66, le mélange se colore fortement et s'échauffe, sans qu'il se dégage d'acide sulfureux; la réaction s'accomplit tout entière sans qu'on soit même obligé de chauffer le mélange. Dans cette circonstance, il se produit un acide particulier qu'on peut facilement isoler de l'acide sulfurique en excès en neutralisant la liqueur acide par le carbonate de baryte. On obtient de cette manière du sulfate de baryte et un sel soluble de cette base. Dans cet état, ce sel n'est pas pur; il se trouve souillé par une matière brune dont on peut facilement le débarrasser, en concentrant la dissolution à une

douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle soit susceptible de cristalliser par refroidissement. Les cristaux desséchés, sur du papier à filtre, sont redissous dans l'eau et agités avec du charbon animal. La liqueur filtrée est incolore; abandonnée à l'évaporation spontanée, elle laisse déposer le sel en feuilles nacrées. Deux ou trois cristallisations successives suffisent pour donner un produit parfaitement pur.

Lorsqu'on verse, peu à peu, de l'acide sulfurique dans la dissolution du sel de baryte, il se forme un précipité de sulfate de cette base, et l'on obtient un liquide, qui très concentré, est légèrement sirupeux; c'est une dissolution de l'acide sulfoamylique dans l'eau; on parvient, quelquefois, mais très rarement, à obtenir cet acide à l'état cristallisé par évaporation spontanée; il se présente alors sous forme de petites aiguilles très fines. Cet acide est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa saveur est à la fois acide et amère, il rougit la teinture de tournesol; très concentré, il se décompose par l'ébullition; de l'huile se régénère, et l'on obtient de l'acide sulfurique libre. La même décomposition s'opère dans le vide en très peu de temps. Cet acide ne produit de précipité dans aucune dissolution saline.

Sulfoamylate de baryte. Ce sel se présente sous forme de lamelles nacrées très brillantes; il n'est pas isomorphe avec le sulfovinate correspondant d'après M. Laprovostaye. Il est inodore, sa saveur est fortement amère; il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid, à peine soluble dans l'éther. Soumis à la distillation sèche, ce sel commence à se décomposer, à une température un peu supérieure à 200 degrés, et fournit une matière huileuse en laissant pour résidu du sulfate de baryte mêlé de charbon. Bouilli pendant longtemps avec de l'eau, ce sel se décompose en donnant naissance à de l'huile qui se régénère, à de l'acide sulfurique qui devient libre, et à du sulfate de baryte qui se dépose.

Ce sel renferme :

Carbone................	25,00
Hydrogène.............	4,88
Oxygène...............	6,41
Acide sulfurique.........	16,31
Sulfate de baryte........	47,40
	100,00

Nombres qui conduisent évidemment à la formule rationelle :

$$SO^3, BaO + SO^3, C^{20}H^{20}, H^4O^2.$$

Le même sel de baryte, desséché seulement entre des doubles de papier joseph, renferme :

$$SO^3, BaO + SO^3, C^{20}H^{20}, H^6O^3.$$

5860. *Iodhydrate d'amylène.* C'est un liquide incolore plus pesant que l'eau ; sa saveur est piquante et son odeur alliacée. Conservé à la lumière diffuse, il ne s'altère pas; mais il n'en est plus de même lorsqu'on l'expose à l'action directe des rayons solaires; l'on voit alors, bientôt, se manifester une couleur d'un jaune rosé, qui n'augmente pas avec le temps, et qui est due à une petite quantité d'iode mis à nu ; quelques gouttes de potasse suffisent pour faire disparaître cette coloration.

Ce liquide entre en ébullition vers 120°, sous la pression de $0^m,76$. Il ne s'enflamme pas par l'approche d'un corps en combustion; mais lorsqu'on le chauffe au point de le réduire en vapeur et qu'on enflamme celle-ci, elle brûle avec une flamme pourpre. Une dissolution aqueuse de potasse caustique concentrée ne lui fait éprouver qu'une destruction lente, même à la température de l'ébullition. Il n'en est pas de même d'une dissolution alcoolique de potasse ; dans ce cas, l'iodhydrate est promptement décomposé; et l'on obtient, par le refroidissement, une masse

d'iodure de potassium qui cristallise. Ce composé renferme :

Carbone	30,83
Hydrogène	5,53
Iode	63,64
	100,00

Ce qui conduit à la formule :

$$C^{20} H^{22} I^2 = C^{20} H^{20}, I^2 H^2.$$

La densité de sa vapeur, obtenue par expérience, est égale à 6,675; la densité calculée est 6,79.

L'iodhydrate d'amilène se prépare en faisant réagir, à une douce chaleur, un mélange de 8 parties d'iode, 15 d'alcool amylique et une de phosphore, et distillant lentement le mélange. Le liquide obtenu est lavé à l'eau à plusieurs reprises, puis mis en digestion sur du chlorure de calcium calciné, et distillé ensuite deux ou trois fois.

5861. *Bromhydrate d'amylène.* Ce composé, est liquide, incolore, volatil, plus pesant que l'eau, doué d'une saveur âcre, et d'une odeur à la fois alliacée et piquante. Il ne s'altère ni par la lumière diffuse, ni par son exposition directe à l'action des rayons solaires. Il distille, sans éprouver la moindre altération, ne s'enflamme que difficilement par l'approche d'un corps en combustion ; sa vapeur brûle avec une flamme verdâtre. La potasse ou la soude caustique, en dissolution dans l'eau, ne lui font subir qu'une altération très lente; dissoutes dans l'alcool, ces bases l'altèrent promptement; il se forme des brômures métalliques. Ce composé est soluble dans l'alcool et l'éther.

On obtient pour sa composition en centièmes :

Carbone	41,69
Hydrogène	7,47
Brôme	50,84
	100,00

Ce qui conduit évidemment à la formule rationnelle :

$$C^{20} H^{20}, Br^2_2 H_2.$$

5862. *Chlorhydrate d'amylène.* A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique assez agréable, insoluble dans l'eau, bouillant vers 102°, parfaitement neutre au papier de tournesol, et n'exerçant aucune action sur le nitrate d'argent. Si l'on en approche un corps en ignition, il s'enflamme, brûle avec une flamme bordée de vert, et le produit de la combustion précipite alors abondamment le nitrate d'argent. Cette substance se comporte donc, comme on le voit, à la manière de l'éther hydrochlorique. Elle renferme :

C^{20}	750,00	56,38
H^{22}	137,50	10,33
Cl^2	442,64	33,29
	1330,14	100,00

Ce composé se prépare en distillant parties égales en poids d'huile de pommes de terre et de perchlorure de phosphore, lavant le produit de la distillation, à plusieurs reprises avec de l'eau alcalisée par de la potasse, séchant le liquide sur du chlorure de calcium fondu, et le distillant, après un séjour convenable sur cette matière, au bain d'eau saturée de sel marin.

M. Balard a réussi à préparer l'éther chlorhydrique de la série amylique par un procédé plus direct.

Quoique non miscible à l'eau, l'alcool amylique se mêle fort bien avec l'acide chlorhydrique du commerce ; mais si l'on soumet à l'action de la chaleur portée jusqu'à l'ébullition, ce liquide homogène, il se partage bientôt en deux couches : celle qui surnage est de l'alcool amylique tenant de l'acide chlorhydrique en dissolution, celle qui occupe la partie inférieure est de l'acide chlorhydrique affaibli.

En continuant la distillation de la liqueur qui surnage,

on obtient un produit dont les premières portions contiennent de l'éther chlorhydrique, mais mêlé à beaucoup d'huile non éthérifiée. Pour séparer ces deux corps, il suffit d'agiter leur mélange avec plusieurs fois leur volume d'acide chlorhydrique du commerce. On obtient, par le repos, trois couches bien distinctes : la couche inférieure est aqueuse, c'est de l'acide chlorhydrique affaibli. La couche moyenne est formée d'huile retenant encore un peu d'éther et beaucoup d'acide chlorhydrique; la couche supérieure est de l'éther chlorhydrique pur, auquel M. Balard a trouvé un point d'ébullition qui ne paraît pas cependant dépasser 100°. Son analyse et la densité de sa vapeur le présentent comme identique, du reste, avec celui qui a été obtenu par M. Cahours.

Chlorhydrate d'amylène chloré. M. Cahours a étudié l'action du chlore sur le chlorhydrate d'amylène. Ayant placé quelques grammes de ce produit dans un flacon rempli de chlore sec, il exposa celui-ci à l'action directe des rayons solaires. Dans le commencement, il y eut un dégagement abondant d'acide hydrochlorique qui diminua bientôt, et, malgré l'insolation, toute action vint plus tard à cesser. Le produit de la réaction, après sa purification, se présenta sous la forme d'un liquide assez limpide, incolore, doué d'une odeur forte et comme camphrée. Il renferme :

C^{20}	750,0	15,71
H^{6}	37,5	0,79
Cl^{18}	3983,8	83,50
	4771,3	100,00

La faible quantité d'hydrogène qui reste dans ce composé et l'énorme quantité de chlore qui s'y est fixée doivent faire supposer que si la réaction était suffisamment prolongée, et l'action de la lumière solaire assez énergi-

que, on parviendrait à transformer le chlorhydrate d'amylène en un chlorure de carbone, comme cela a lieu pour l'éther hydrochlorique.

Cyanhydrate d'amylène. Le sulfoamylate de chaux, quand on le distille avec le cyanure de potassium, donne entre autres produits volatils un composé, qui bout à 130° environ, et qui n'est autre chose que l'éther hydrocyanique de l'alcool amylique.

5863. *Sulfhydrate d'amylène.* L'éther chloramylique peut devenir la source de plusieurs composés nouveaux. Sa solution alcoolique n'éprouve aucune action sensible, à froid, de la part d'une solution alcoolique de sulfure de potassium; mais il se produit, à chaud, une décomposition à la suite de laquelle il y a formation de chlorure de potassium qui se dépose, et d'éther sulfhydro-amylique qui reste en dissolution. Cet éther que l'on peut isoler, en étendant l'alcool avec une certaine quantité d'eau, se rassemble, à la surface, sous la forme d'une matière huileuse qui brûle avec une belle flamme blanche non fuligineuse, bleue à la base. Il bout à 216° environ, et présente une odeur alliacée fort désagréable bien connue comme caractère de l'éther hydrosulfurique de l'alcool ordinaire. Comme ce dernier produit, l'éther sulfhydro-amylique ne donne que deux volumes de vapeur.

Si l'on traite, à chaud, la solution alcoolique d'éther chlorhydrique par celle d'hydrosulfate de sulfure de potassium, ou bien si on distille un mélange de sulfo-amylate de chaux et d'hydrosulfate de ce sulfure, on obtient un produit d'une odeur beaucoup plus désagréable, rappelant celle de l'acide sulfhydrique lui-même, se volatilisant un peu au dessous de 120°, et présentant la composition du mercaptan de l'alcool amylique. Quoique sa composition n'ait pas été constatée par la densité de sa vapeur, la manière dont il se comporte avec l'oxyde rouge de mercure ne

peut laisser de doute sur sa nature. Par son contact avec ce corps, il produit un vif dégagement de chaleur avec formation d'un composé blanc tout à fait analogue au mercaptide de mercure.

5864. *Acétate d'amylène.* A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, très limpide, volatil sans décomposition, bouillant vers 125°. Il possède une odeur éthérée et aromatique, qui rappelle un peu celle de l'éther acétique; sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'eau; il est insoluble dans ce liquide, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, l'huile de pommes de terre, etc. L'acide sulfurique concentré ne le colore pas à froid; en chauffant, il se manifeste une coloration jaune rougeâtre; si l'on élève davantage la température, il s'établit une réaction destructive, la matière noircit et il se dégage de l'acide sulfureux. Mis en contact avec une dissolution aqueuse de potasse, il s'altère très lentement; une dissolution alcoolique de cette base l'altère assez rapidement au contraire; il se produit un acétate alcalin et l'huile se régénère.

Il renferme :

Carbone	64,62
Hydrogène	10,75
Oxygène	24,63
	100,00

La densité de sa vapeur, prise par expérience, a donné 4,458; la densité calculée serait égale à 4,53.

D'où l'on voit que, non seulement, ce produit possède une composition parfaitement analogue à celle de l'éther acétique, mais qu'il présente encore le même mode de division moléculaire.

Ce produit se prépare avec la plus grande facilité en soumettant à la distillation un mélange de deux parties d'acétate de potasse, d'une partie d'huile de pommes de terre et d'une partie d'acide sulfurique concentré, lavant le

produit de la réaction avec de l'eau alcalisée, le séchant sur du chlorure de calcium et le distillant ensuite sur du massicot.

Acétate d'amylène chloré. En faisant passer un courant de chlore dans l'acétate d'amylène bien desséché, il commence à s'attaquer à la température ordinaire et le liquide s'échauffe; mais il arrive bientôt une époque où toute action cesse. Si l'on place alors la cornue qui contient la matière dans un bain-marie dont la température soit entretenue à 100°, et qu'on continue à faire passer le courant de chlore, jusqu'à ce que le dégagement d'acide hydrochlorique vienne à cesser complètement, on trouve que la substance est convertie en un nouveau produit qui contient du chlore et qui peut se représenter par la formule

$$C^8 H^6 O^3, C^{20} H^{18} Cl^4 O.$$

En traitant le produit, ainsi préparé, par une dissolution de sous carbonate de soude, le lavant ensuite à grande eau et le séchant enfin par une longue exposition dans le vide desséché par l'acide sulfurique, on l'obtient tout à fait pur. En cet état, c'est un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, plus pesant que ce liquide, soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther. Soumis à l'action d'une température supérieure à 150°, il jaunit; il s'altère complètement par la distillation. Il renferme :

C^{28}	1050,0	42,25
H^{24}	149,8	5,33
Cl^4	885,4	36,03
O^4	400,0	16,19
	2485,2	100,00

En plaçant ce produit dans un flacon rempli de chlore sec sous l'influence de la lumière solaire, le chlore est d'abord absorbé avec assez de rapidité; bientôt, l'action se ralentit, mais néanmoins continue toujours; le liquide ne

prend pas de viscosité, l'on voit de petites aiguilles apparaître dans la masse, et tout l'hydrogène finirait sans doute par disparaître.

5865. *Ethers divers.* — M. Balard a préparé quelques éthers à oxacides de l'alcool amylique, en employant la méthode directe, afin de prévenir la formation de ces carbures d'hydrogène, auxquels l'action de l'acide sulfurique donne constamment lieu. Il a obtenu ainsi l'éther oxalique, et l'éther valérianique.

Quand on traite à chaud l'alcool amylique par un excès d'acide oxalique, on obtient à la partie inférieure du vase un liquide aqueux; c'est une solution saturée d'acide oxalique, et il surnage une liqueur huileuse dont l'odeur de punaise est très prononcée. Ce liquide alcoolique et éthéré laisse, par le refroidissement, déposer à son tour de l'acide oxalique.

Saturé par le carbonate de chaux, il donne un sel soluble qui cristallise en belles lames par le refroidissement, et qui paraît avoir la constitution d'un oxamylate de chaux anhydre. Ce sel est moins stable que le sulfoamylate de la même base. Sa dissolution aqueuse doit être concentrée à un feu très doux; si on la porte à l'ébullition, il se régénère de l'alcool amylique, de l'oxalate de chaux se dépose, et de l'acide oxalique est mis en liberté.

La liqueur huileuse qui fournit ce sel laisse distiller à la température de 260° de l'éther oxamylique pur, dont l'équivalent donne deux volumes de vapeur.

Cet éther est décomposé par des solutions alcalines, en oxalate alcalin et en alcool qui se régénère.

La solution aqueuse d'ammoniaque le transforme en oxamide.

Traité par le gaz ammoniac sec, il donne de l'alcool amylique et un composé blanc qu'on peut obtenir aussi en traitant la dissolution de cet éther dans l'alcool vinique absolu par une proportion convenable, et ajoutée d'une

manière graduelle, d'une solution de gaz ammoniac dans le même alcool. Ce produit correspond à l'oxaméthane.

Par son ébullition avec l'eau, il se transforme en alcool amylique et en acide oxamique. Il cristallise par l'évaporation spontanée de sa dissolution dans l'alcool vinique; mais les cristaux ainsi obtenus sont trop petits pour qu'on en puisse déterminer exactement la forme.

Action des alcalis hydratés sur l'huile de pommes de terre.

5866. L'huile de pommes de terre éprouve, de la part de la potasse hydratée, une action très simple. Sous l'influence de cet agent elle est changée en un acide exactement semblable à l'acide valérianique naturel. L'huile primitive $C^{20} H^{24} O^2$ se transforme en $C^{20} H^{20} O^4$, acide valérianique, à ne considérer que le résultat final. Mais avant de se convertir en acide valérianique, cette huile perd de l'hydrogène, et paraît donner ainsi naissance à une combinaison de potasse et d'une matière nouvelle, l'aldéhyde valérianique $C^{20} H^{20} O^2$.

On aurait donc les équations suivantes :

Huile de pommes de terre.....	$C^{20} H^{24} O^2 - H^4 =$
Valéraldehydate de potasse....	$C^{20} H^{20} O^2 KO - H^2 + O =$
Valérate de potasse..........	$C^{20} H^{18} O^3, KO.$

Pour exécuter cette réaction, il faut placer dans un matras de l'huile de pommes de terre que l'on recouvre d'une couche de potasse fondue avec son poids de chaux; il faut employer environ 10 parties de ce mélange pour une partie d'huile. Dès les premiers instants du contact, la température du mélange s'élève beaucoup, et la masse jaunit fortement par suite de la réaction de l'air. Mais, à peine le matras est-il plongé dans un bain d'alliage porté à 178°, qu'on voit la masse blanchir par l'effet du dégagement de gaz hydrogène. En opérant sur 40 grammes d'alcool amy-

lique, il faut maintenir la température du mélange vers 200° pendant dix ou douze heures. Quoique la température de 170° suffise, il n'y a rien à craindre en portant la chaleur jusqu'à 220 ou 230°, surtout après les premières heures.

Nous avons dit que le gaz dégagé dans cette réaction consistait en hydrogène ; mais nous devons ajouter, que celui-ci est quelquefois mélangé d'un gaz carburé, en petite quantité sans doute, mais à dose assez notable pour qu'on doive ménager la température pendant la réaction, car ce gaz carburé augmente à mesure que la température s'élève.

Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, il convient de boucher le ballon, et de laisser refroidir la matière hors du contact de l'air. Il faut ensuite retirer rapidement la masse du vase en cassant celui-ci au besoin, l'introduire dans une capsule et le couvrir d'eau. Si l'on ne prend pas cette précaution, la masse poreuse exposée à l'air, en absorbe rapidement l'oxygène, s'échauffe et s'allume même, comme de l'amadou.

La masse étant délayée dans l'eau, on l'introduit dans une cornue, et l'on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique affaibli, en léger excès. On distille le produit, afin d'en retirer l'acide valérique, et l'on reçoit les vapeurs dans une dissolution de carbonate de soude ; celle-ci produit du valérate de soude avec l'acide valérique, et laisse en liberté l'huile de pommes de terre, ainsi que l'espèce d'aldehyde valérique qui a pu se former.

En général, on ne remarque ni huile de pommes de terre, ni aldéhyde valérique dans les produits qui se volatilisent, quand on vient à distiller ce carbonate de soude ; mais il n'en est pas moins nécessaire de prendre cette précaution.

Lorsque le valérate de soude est ainsi purifié, si on le sursature au moyen de l'acide phosphorique, et qu'on distille de nouveau, on obtient l'acide valérique sous la

forme d'une huile incolore, plus légère que l'eau, et douée d'une odeur persistante et caractéristique qui rappelle l'odeur de la racine de valériane.

Dans cet état, l'acide valérique constitue un surhydrate, qui peut perdre une certaine quantité d'eau, lorsqu'on le fait bouillir, ou mieux quand on le soumet à une complète distillation. Les premiers produits consistent en eau presque pure, plus tard l'acide déshydraté distillerait lui-même.

Acide valérique.

5867. Obtenu de cette manière, l'acide valérique est un corps liquide, très fluide, incolore, d'une odeur forte et persistante de valériane; sa saveur est acide et piquante; il produit une tache blanche sur la langue; à 16°,5 centigr. il a une densité de 0,937. Il bout, sans altération, à 175° environ. Refroidi à —15°, il reste parfaitement liquide; il s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

Le chlore lui enlève de l'hydrogène et s'y substitue en produisant deux acides nouveaux, que nous étudierons plus loin.

L'acide valérique dissout une grande quantité de brôme et d'iode, mais ne subit aucune altération de la part de ces corps, même à la lumière solaire directe.

Mis en contact avec l'eau, l'acide valérique en dissout une certaine quantité; l'eau, à son tour, en dissout considérablement. L'acide phosphorique sirupeux décompose cette dissolution, et laisse surnager de l'acide valérique oléagineux.

L'acide nitrique à chaud ou à froid ne fait subir aucune altération appréciable à l'acide valérique.

L'acide sulfurique ordinaire le charbonne à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide phosphorique anhydre le décompose en valérone et en gaz inflammables.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Sa dissolution aqueuse ou alcoolique décompose parfaitement les carbonates alcalins.

Son analyse fournit les résultats suivants :

C^{20}	765,2	59,3
H^{20}	125,0	9,7
O^{4}	400,0	31,0
	1290,2	100,0

La densité de vapeur de l'acide valérique hydraté est égale à 3,66. Le calcul donne 3,55, en supposant que l'atome d'acide représente quatre volumes de vapeur.

Acide valérique trihydraté.

Toutes les fois qu'on sépare l'acide valérique d'un de ses sels dissous dans l'eau, on l'obtient sous la forme d'un hydrate à 3 atomes d'eau. Celui-ci se détruit par la chaleur, et ne se maintient peut-être à la température ordinaire que pendant quelque temps; car dans les flacons où on le renferme, et encore bien qu'il y soit introduit tout à fait limpide, on voit se déposer des gouttelettes d'humidité qui semblent le produit d'une décomposition lente.

Il contient

C^{20}	765,2	50,4
H^{24}	150,0	9,9
O^{6}	600,0	39,7
	1515,2	100,0

D'où l'on voit que l'acide valérique surhydraté correspond à l'acide acétique hydraté, qui correspond lui-même au maximum de densité de l'acide acétique.

Valérates.

5868. En général, les valérates sont tous solubles dans l'eau, ils exhalent tous plus ou moins l'odeur de la valériane. Les valérates des alcalis et des terres alcalines possèdent une saveur sucrée très prononcée. Les valérates de potasse et de baryte ne cristallisent pas, le premier offre l'aspect d'une gomme, et le second se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le valérate d'argent, préparé en décomposant le valérate neutre d'ammoniaque par le nitrate neutre d'argent constitue un précipité volumineux, blanc, qui abandonné à lui-même à l'obscurité, au sein même du liquide qui lui a donné naissance, se change en une poudre lourde et cristalline que l'on confondrait avec le fulminate du même métal.

Cette poudre, jetée sur un filtre, lavée à l'eau, et desséchée à l'abri du contact de la lumière, sans quoi elle noircirait promptement, possède la composition suivante :

C^{20}.	765,2	29,0
H^{18}.	112,5	4,2
O^{3}.	300,0	11,6
AgO	1451,6	55,2
	2629,1	100,0

Soumis à la distillation sèche, les valérates alcalins se décomposent en donnant de l'acide carbonique qui se fixe sur la base, et de la valérone dont la composition est représentée par la formule $C^{18} H^{18} O$.

Acide chlorovalérisique.

5869. On obtient toujours cet acide, quand on fait passer du chlore sec dans l'acide valérique anhydre abrité du contact direct de la lumière. Il est convenable de refroidir l'acide au commencement de la réaction, car elle deviendrait si vive, que tout le produit serait projeté hors du vase. L'ac-

tion étant épuisée à froid, on remplace l'eau froide par un bain dont on entretient la température à environ 50 ou 60°. Cette élévation de température est nécessaire, car l'acide, par cette réaction, perd beaucoup de sa fluidité, et le chlore a quelque peine à le traverser. On continue le passage du chlore, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

Dans cet état, l'acide se présente sous la forme d'une huile peu fluide, colorée en jaune par le chlore qu'il contient en dissolution. Pour expulser le chlore, ainsi que l'acide chlorhydrique qui s'y trouve aussi dissous, on y fait passer un courant d'acide carbonique sec, l'acide étant maintenu à une température d'environ 60 ou 80° au moyen d'un bain d'huile; au bout d'une heure ou deux du passage de l'acide carbonique, la matière ne contient plus ni trace de chlore, ni trace d'acide chlorhydrique libre.

Dans cet état, l'acide chlorovalérisique constitue un corps semi-fluide, transparent, plus pesant que l'eau, sans odeur, d'une saveur âcre et brûlante; il produit une tache blanche sur la langue. Refroidi à — 18°, il perd encore de sa fluidité sans se prendre en masse; à 30°, au contraire, il est très fluide. Chauffé à 110 ou 120°, il se décompose en dégageant abondamment du gaz acide chlorhydrique.

Mis en contact avec l'eau, il s'y combine instantanément, en produisant un liquide très fluide, peu odorant, plus lourd que l'eau.

Ce liquide ne perd plus la totalité de l'eau qu'il a prise, même dans le vide sec et à une température d'environ 100° longtemps prolongée. Tel est le motif qui nous a empêché de laver par l'eau l'acide chlorovalérisique, et qui nous a fait recourir au lavage par un courant d'acide carbonique; méthode qui deviendra, du reste, d'un grand secours dans l'étude des réactions du chlore sur les corps peu volatils.

La solution aqueuse et récente d'acide chlorovalérisique

ne précipite aucunement le nitrate d'argent. L'hydrate le précipite abondamment au contraire, mais le précipité est entièrement soluble dans l'acide nitrique.

A froid, les alcalis dissolvent tous l'acide chlorovalérisique, et les acides le précipitent intact de ces dissolutions.

L'acide chlorovalérisique nous a présenté la composition suivante :

C^{20}	765,2	25,4
H^{12}	74,8	2,4
Ch^{8}	1768,0	58,7
O^{4}	400,0	13,5
	3008,0	100,0

Acide chlorovalérosique.

5870. Cet acide s'obtient en faisant passer du chlore à refus dans de l'acide valérique anhydre au soleil. L'action étant épuisée à froid, on entoure le vase d'un bain d'eau à 60° environ, et on continue le courant de chlore jusqu'à ce que son action soit épuisée.

On purifie l'acide du chlore et de l'acide chlorhydrique qu'il retient en dissolution, en faisant passer pendant deux heures environ un courant de gaz carbonique dans la matière entretenue à une température de 60°.

Ainsi purifié, cet acide ressemble au précédent. Comme lui, il est semi-fluide, plus pesant que l'eau, inodore, d'une saveur âcre et brûlante, un peu amère. Comme l'acide chlorovalérisique, il ne se solidifie pas à un froid de — 18° centigrades. Il n'est pas volatil, mais résiste très bien à une température de 150°; une température supérieure le détruit, il y a alors production d'acide chlorhydrique. Mis en contact avec l'eau, il s'y combine en produisant l'acide chlorovalérosique trihydraté. L'eau, à son tour, le dissout en quantité notable. La solution aqueuse ne précipite pas le nitrate d'argent.

L'alcool et l'éther le dissolvent; au bout de quelques instants, ces dissolutions précipitent le nitrate d'argent.

Cet acide dégage l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il offre la composition suivante :

C^{20}....	765,2	25,4
H^{12}....	74,8	2,4
Ch^{8}...	1768,0	58,7
O^{4}....	400,0	13,5
	3008,0	100,0

Acide chlorovalérosique hydraté. — Quand on met l'acide chlorovalérosique anhydre en contact avec l'eau, celui-ci en absorbe une certaine quantité et se fluidifie : ce liquide constitue l'acide chlorovalérosique hydraté. On le produit également bien lorsqu'on décompose le chlorovalérosate d'ammoniaque par un acide; alors il se précipite au fond du liquide sous la forme d'un corps huileux.

L'acide chlorovalérosique hydraté récemment obtenu, ne précipite jamais le nitrate d'argent, mais abandonné pendant quelques jours à lui-même, il se développe au sein du liquide une quantité très notable d'acide chlorhydrique, ce qui n'arrive jamais aux acides chlorovalérisique et chlorovalérosique anhydres.

L'acide chlorovalérosique soumis à l'action d'un froid de 18°, se trouble par suite de la séparation de son eau, phénomène qu'il partage avec l'acide valérique hydraté. Quand on essaie de lui faire perdre son eau, en le soumettant à la chaleur, il éprouve une décomposition, et il se produit une grande quantité d'acide chlorhydrique. Son analyse a donné :

C^{20}................	765,2	23,6
H^{16}................	100,0	3,0
Ch^{8}................	1768,0	54,7
O^{6}................	600,0	18,7
	3233,2	100,0

La formule rationnelle de cet acide est donc

$$C^{20} H^{10} O^{3} + 3H^{2}O,$$
$$Ch^{8}$$

qui correspond à celle de l'acide valérique surhydraté.

Chlorovalérosates. — Les chlorovalérosates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont très solubles dans l'eau, ils ont une saveur amère et âcre très prononcée. Le chlorovalérosate de potasse bien neutre, desséché avec précaution dans le vide, se présente avec le même aspect que le valérate de la même base : il précipite légèrement le nitrate acide d'argent. Les chlorovalérosates alcalins récemment préparés, abandonnent de l'acide chlorovalérosique intact, quand on verse dans leurs dissolutions un acide énergique. Un excès de potasse ou de soude décompose rapidement l'acide chlorovalérosique avec production de chlorure de potassium et de matière brunâtre. L'ammoniaque ne produit pas ce phénomène, même à chaud.

Tous les chlorovalérosates métalliques sont ou insolubles ou très peu solubles.

Chlorovalérosate d'argent. — On l'obtient en précipitant le chlorovalérosate d'ammoniaque par le nitrate d'argent neutre. Le sel ainsi obtenu est blanc, cristallin, un peu soluble dans l'eau, tout à fait soluble dans l'acide nitrique. Exposées à la lumière, la dissolution aqueuse et la dissolution nitrique de ce sel, déposent l'une et l'autre immédiatement du chlorure d'argent noir. Dans l'obscurité, le sel sec, lui-même, soit dans l'air, soit dans le vide, se détruit peu à peu et se convertit en chlorure d'argent parfaitement blanc, et en un corps tachant le papier, qui doit avoir pour formule $C^{20} H^{12} Ch^{6} O^{4}$. Ce produit mériterait une étude attentive.

D'après la formule

$$C^{20} H^{10} O^{3}, Ag O,$$
$$Ch^{8},$$

on aurait les nombres suivants, qui s'accordent avec l'expérience :

C^{20}	765,2	17,6
H^{10}	62,5	1,4
Cl^{8}	1768,0	40,7
O^{4}	400,0	9,3
Ag	1351,6	31,0
	4347,3	100,0

5871. Remarquons le fait de la permanence de la capacité de saturation de l'acide, malgré le remplacement de l'hydrogène par le chlore, ainsi que la faculté qu'ont tous ces acides de donner naissance à des surhydrates triatomiques, faculté qui paraît liée d'une manière bien profonde à la nature de ces corps, car on la retrouve dans tous les composés suivants :

Alcool	$C^8 H^{12} O^2$ .. ou bien	$C^8 H^{10} O, H^2 O$.
Hydrate inconnu	$C^8 H^{12} O^2 + 2H^2 O$. »	$C^8 H^{10} O, 3H^2 O$.
Hydrate de Rudberg	$C^8 H^{12} O^2 + 6H^2 O$. »	$C^8 H^{10} O, 7H^2 O$.
Acide acétique	$C^8 H^8 O^4$ .... »	$C^8 H^6 O^3, H^2 O$.
Hydrate de Mollerat	$C^8 H^8 O^4 + 2H^2 O$. »	$C^8 H^6 O^3, 3H^2 O$.
Acide valérique	$C^{20} H^{20} O^4$ .... »	$C^{20} H^{18} O^3, H^2 O$.
Id. hydraté	$C^{20} H^{20} O^4 + 2H^2 O$. »	$C^{20} H^{18} O^3, 3H^2 O$.
Acide chlorovalérisique	$C^{20} H^{14} O^4$ .... » Ch^6.	$C^{20} H^{12} O^3 + H^2 O$. Ch^6.
Id. hydraté	$C^{20} H^{14} O^4 + 2H^2 O$. » Ch^6.	$C^{20} H^{12} O^3 + 3H^2 O$. Ch^6.
Acide chlorovalérosique	$C^{20} H^{12} O^4$ .... » Ch^8.	$C^{20} H^{10} O^3 + H^2 O$. Ch^8.
Id. hydraté	$C^{20} H^{12} O^4 + 2H^2 O$. » Ch^8.	$C^{20} H^{10} O^3 + 3H^2 O$. Ch^8.
Acétate de plomb tribasique.	$C^8 H^6 O^4 + 2Pb O$. » Pb.	$C^8 H^6 O^3, 3Pb O$.
Phocenate de plomb tribasique	$C^{20} H^{14} O^4 + 2Pb O$. » Pb.	$C^{20} H^{14} O^3, 3Pb O$.

5872. Nous avons confondu l'acide valérianique naturel avec l'acide préparé au moyen de l'huile de pommes de terre,

par la raison que ce dernier possède toutes les propriétés de l'acide valérianique, et qu'il en a exactement la composition. Il en diffère toutefois par deux points. Le premier, c'est qu'il n'entre en ébullition qu'à 175°; le second, c'est qu'il ne se fige pas à —15°. L'acide valérianique naturel bouillirait, au contraire, à 132°, et se figerait à —12°; mais ces deux nombres sont fondés, probablement, sur une erreur résultant de l'emploi de l'acide valérianique trihydraté ou d'un mélange qui en renfermerait. En effet, quand on chauffe l'acide valérianique monohydraté, il bout très régulièrement à 175°; quand on le refroidit, il demeure encore liquide à 15° au dessous de zéro. Mais vient-on à chauffer un acide plus hydraté que celui-ci, on voit bientôt le liquide bouillir, en effet, vers 132°, mais il abandonne de l'eau et le point d'ébullition s'élève. Vient-on à le refroidir, l'hydrate se défait encore, l'eau se congèle et emprisonne entre les glaçons l'acide monohydraté, de manière à offrir l'aspect d'une masse butyreuse.

Ces faits nous ont porté à confondre l'acide valérianique naturel avec l'acide de l'huile de pommes de terre, sans nous arrêter en rien aux différences qui au premier abord semblaient les séparer.

5873. Les circonstances dans lesquelles l'huile de pommes de terre se convertit en acide valérianique ont été étudiées par MM. Dumas et Stas, et plus récemment par M. Balard.

MM. Dumas et Stas n'ont obtenu qu'une très faible quantité d'acide valérianique en distillant, à plusieurs reprises, l'acide nitrique avec l'huile de pommes de terre, quoique l'action soit très vive, quand on emploie de l'acide nitrique concentré.

En mêlant l'huile de pommes de terre avec l'acide sulfurique concentré, de manière à former une espèce d'acide sulfovinique, qu'on fait réagir sur le bichrômate de potasse

dissous, on peut obtenir deux produits différents. Les deux corps à peine mêlés, il se sépare une huile plus légère que l'eau, neutre et possédant les propriétés et la composition du valérate d'oxyde d'amyle. Si l'on fait bouillir cette huile avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu, elle se convertit en acide valérianique qui distille avec l'eau.

M. Cahours a fait voir que ce produit peut encore prendre naissance sous l'influence du noir de platine et de l'oxygène atmosphérique.

D'après M. Balard, l'acide valérianique est évidemment un produit de l'altération spontanée qu'éprouvent les vinasses au contact de l'air, et constitue en grande partie la cause de l'odeur infecte qu'elles exhalent. M. Balard a constaté que cet acide valérianique se formait aussi par l'altération qu'éprouvent dans certains cas les matières butyreuses; les croûtes de fromages de Roquefort, connues dans le Midi sous le nom de *rhubarbe*, lui en ont fourni une certaine quantité par leur distillation avec un acide affaibli.

Du reste, il a obtenu aussi du valérate d'oxyde d'amyle, identique avec celui que produit l'action du mélange d'acide sulfurique et de chrômate de potasse sur l'alcool amylique, en traitant directement cet alcool lui-même par l'acide chlorique. Les derniers produits qui bouillent à 196°, sont du valérate d'oxyde d'amyle à peu près pur.

M. Balard, reprenant enfin l'action de l'acide azotique sur l'huile de pommes de terre, en a obtenu des résultats très intéressants.

L'acide azotique ne peut, comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, se mêler avec l'alcool amylique, et paraît n'exercer à froid aucune action sur lui; mais si on verse un volume d'alcool amylique et un volume et demi d'acide azotique dans une cornue, qui ne doit être remplie par le mélange qu'au sixième au plus, et si on élève la tem-

pérature du mélange jusqu'à ce que quelques bulles de gaz commencent à se dégager, l'action dont ce dégagement gazeux est l'indice, se produit avec une grande violence, qu'il convient de modérer en plongeant la cornue dans l'eau froide, dès que cette action commence à se manifester.

On trouve dans la cornue, quand la réaction s'est apaisée, une liqueur acide jaunâtre qui contient de l'acide valérianique, et dans le récipient qu'il convient d'environner de glace, deux couches de produits: une inférieure, aqueuse, analogue à celle qui reste dans la cornue, l'autre qui surnage et qui est colorée fortement en vert. Ce produit, lavé avec de l'eau qui lui enlève les acides azotique et azoteux auxquels il se trouve mêlé, contient plusieurs produits: de l'éther valérique, un corps qu'on n'est point parvenu à isoler, mais qui paraît susceptible, quand on le traite par la potasse, de produire un dégagement d'ammoniaque et une matière résineuse jaune, enfin l'éther nitreux de l'alcool amylique.

Cet éther nitreux bout à 96°. Il est légèrement coloré en jaune. Sa couleur se fonce par l'élévation de température: il revient à sa teinte première par le refroidissement. Ses vapeurs sont aussi légèrement rutilantes. Son équivalent chimique donne quatre volumes de vapeur. Cet éther peut aussi s'obtenir d'une manière directe en faisant arriver dans de l'alcool amylique un courant de vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'acide azotique sur l'amidon.

Le chlorure de chaux exerce sur l'alcool amylique une action des plus intenses; mais quoiqu'il soit extrêmement probable qu'elle est accompagnée de la formation d'un produit analogue au chloroforme, on ne l'a cependant point encore étudiée suffisamment pour pouvoir rien affirmer à cet égard.

Huile de marc.

5874. On distingue dans les pays de vignobles deux sortes de marc de raisin. Le marc obtenu dans la fabrication des vins rouges, et celui que l'on retire après le foulage et l'expression des raisins destinés à faire du vin blanc.

Ce dernier marc est sans usages; on le jette au fumier immédiatement après qu'il a été exprimé, et on ignore quels seraient les produits de sa distillation. On ne sait pas davantage ce que fournirait le marc de raisins rouges non fermenté. On ne sait donc pas si ce produit complexe, que l'on appelle huile de marc, préexiste dans le végétal, ou s'il est formé en tout ou en partie pendant la fermentation elle-même, M. Balard, à qui je dois les renseignements suivants, n'ayant pu encore trouver l'occasion de tenter les essais propres à éclairer la question.

Le marc de raisins rouges qui a fermenté avec le moût, est employé à plusieurs sortes d'usages. Les fabricants de vert de gris l'empilent et le conservent pour leur fabrication; mais, selon qu'il provient de tel ou de tel plant, de tel ou tel terroir, de vignobles jeunes ou vieux, le marc passe à la fermentation putride ou à la fermentation acide; aussi les fabricants habiles savent-ils fort bien faire un choix entre deux marcs qui paraîtraient identiques à des fabricants moins exercés.

La plus grande partie de ce marc est distillée, et fournit ainsi ce que l'on désigne sous le nom de trois-six de marc. Cette distillation se pratique parfois chez le propriétaire du vignoble, qui, conservant son marc empilé et pressé, depuis la récolte jusqu'au printemps, en distille chaque jour une quantité suffisante pour l'alimentation de ses moutons, qui trouvent une excellente nourriture dans les enveloppes, les graines du raisin, et la vinasse qui provient de sa distillation. Dans les fermes bien ordonnées, l'alcool que l'on

retire est l'accessoire, le berger lui-même procède chaque jour à la distillation de la quantité de marc nécessaire pour nourrir les bestiaux confiés à ses soins.

Mais le marc de raisin est loin de recevoir toujours une destination aussi utile. La plus grande partie est vendue par le propriétaire au fabricant d'alcool de marc, qui, distillant ce produit à la vapeur directe, pour en extraire l'alcool qu'il renferme, jette au fumier le résidu de cette opération.

Le distillateur de marc termine ordinairement la distillation quand les produits qu'il obtient ne sont plus alcooliques. Mais si cette distillation se prolonge de manière à ce que les derniers produits soient presque complètement aqueux, on les trouve surnagés par une certaine quantité de l'huile qui communique aux alcools de marc leur saveur et leur odeur peu agréables.

Une portion de l'huile que M. Balard a traitée dans ses expériences, avait été obtenue de cette manière, en laissant se prolonger pendant la nuit, avec le feu qui restait dans le fourneau, une distillation qui ne donnait plus d'alcool, et si l'huile de marc recevait quelque emploi, nul doute qu'on ne pût s'en procurer par ce moyen des quantités assez notables.

La plus grande partie de l'huile de marc que M. Balard a eue à sa disposition, avait été obtenue par un autre procéde analogue à celui par lequel M. Aubergier avait dans le temps obtenu la sienne.

Il est des distillateurs plus habiles qui achètent les alcools de marc pour les transformer en alcools d'un goût moins désagréable, et obtenir ainsi des produits d'un prix plus élevé. Utilisant pour cela la volatilité bien moindre des produits qui infectent l'alcool, ils distillent ce liquide de manière à obtenir de l'alcool très concentré et des vinasses aqueuses. Ces vinasses étendues d'eau pour diminuer la faculté dissolvante du peu d'alcool qu'elles ren-

ferment, laissent se séparer et surnager au bout de quelques instants la matière huileuse dont il est question ici.

L'huile extraite par l'une ou l'autre de ces méthodes est généralement sans usage. On l'emploie cependant quelquefois pour communiquer aux eaux de vie de grain, de pommes de terre, etc. une saveur différente de celle qu'elles présentent ordinairement, et masquer leur véritable origine. Plus d'une pièce d'eau de vie de grain a été vendue comme eau de vie de marc, à un prix plus élevé, après avoir été modifiée par l'addition d'une très faible quantité d'huile de marc.

La substance qui dans l'huile de marc, sert à masquer le goût de l'eau de vie de pommes de terre, de grain, etc., est l'éther œnanthique dont elle contient une grande proportion. Cette huile est en effet une matière complexe, car elle renferme de l'alcool ordinaire, de l'eau, de l'alcool amylique, de l'éther œnanthique, et d'autres produits dont la nature n'a pas encore été déterminée.

Pour séparer ces divers produits et notamment l'alcool amylique, on la soumet à la distillation, et l'on recueille à part les divers produits plus ou moins volatils. Ceux qui passent entre 90° et 125° contiennent beaucoup d'eau et d'alcool ordinaire ; ce qui distille entre 125° et 140° est principalement formé d'alcool amylique. La matière qui bout au dessus de 140° doit être mise de côté, pour servir ultérieurement à la préparation de l'éther œnanthique.

La portion du liquide recueillie entre 125° et 140° est alors soumise à une distillation nouvelle, dans laquelle, il faut avoir la précaution de recueillir à part les produits intermédiaires qui constituant de l'alcool amylique à peu près pur, sont alors traités par une petite quantité de potasse destinée à décomposer l'éther œnanthique. Cet alcali ne doit pas être employé en trop grand excès, car quoique la température ne dépasse pas 130° à 135°, il se forme cependant beaucoup d'acide valérianique.

L'alcool amylique qu'on obtient présente absolument les mêmes propriétés que le produit que l'on extrait de l'alcool de pommes de terre. Son point d'ébullition, son analyse et la densité de sa vapeur le présentent comme identique avec lui.

3875. M. Dubrunfaut a obtenu, parmi les produits de la fermentation des mélasses de betteraves, une substance huileuse identique à l'huile de pommes de terre. Il en a extrait également de l'alcool provenant de la fécule saccharifiée par l'acide sulfurique.

Cette huile se sépare de ces alcools, quand on les soumet à une distillation ménagée, qui a pour effet de les concentrer et de les convertir ainsi, en ce qu'on appelle des esprits *bon goût*. La théorie de ce traitement est facile à comprendre, car il n'a d'autre but que de séparer de l'alcool, dont le point d'ébullition est à 79°, un liquide qui bout à 132°, et qui doit par cela même se concentrer de plus en plus dans le résidu des rectifications successives que l'alcool éprouve dans les appareils actuels.

Aussi, voit-on ces matières huileuses disparaître presque entièrement de l'alcool rectifié avec soin.

Il est à espérer, du reste, que la nature de cette huile, bien connue maintenant, permettra d'imaginer quelque procédé plus direct et plus absolu, pour en débarrasser les alcools qui en sont souillés.

HUILE ESSENTIELLE DES VINS.

Pelouze et Liebig. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 63, p. 113.

Woehler, *Journ. de pharm.*, t. 28, p. 221.

3876. Tout le monde sait qu'un mélange d'alcool et d'eau dans les mêmes proportions que celles que présente le vin, n'a, pour ainsi dire, aucune odeur, tandis que l'on peut distinguer avec la plus grande facilité s'il y a du vin dans une bouteille vide qui en renferme à peine encore quelques

gouttes. Cette odeur caractéristique que tous les vins présentent à un degré plus ou moins marqué, est produite par une substance particulière qui offre tous les caractères des huiles essentielles.

Lorsqu'on soumet à la distillation de grandes quantités de vin, on obtient à la fin de l'opération une petite quantité de cette substance huileuse. On obtient également cette substance dans la distillation de la lie de vin, et particulièrement de celle qui se dépose au fond des tonneaux. Comme cette lie de vin forme une pâte assez épaisse, on la mélange avec la moitié de son volume d'eau, puis on la distille à feu nu, en prenant les précautions nécessaires pour que la matière ne se carbonise pas. Ce produit de la distillation marque 15° à l'aréomètre de Cartier; on le distille une deuxième fois, ce qui le porte à 22°. A la fin de cette seconde distillation, lorsque l'eau de vie ne marque plus que 13°, on voit arriver l'huile. Sur 10,000 kilogr. de produit distillé, on obtient environ 1 kilogr. d'huile, et l'on peut admettre que cette substance forme la 1/40000 partie du vin.

L'huile brute a une saveur forte; le plus souvent elle est incolore, quelquefois cependant elle est légèrement colorée en vert, ce qui tient à la présence d'une petite quantité d'oxyde de cuivre, comme il est facile de s'en assurer par les réactifs; l'addition d'une petite quantité d'acide hydrosulfurique fait disparaitre cette couleur. Par la distillation, on obtient l'huile tout à fait incolore.

L'huile éthérée des vins consiste en une combinaison d'un acide particulier, analogue aux acides gras, avec l'éther ordinaire. D'après cela, elle rentre tout à fait dans la classe des éthers composés.

MM. Liebig et Pelouze, qui ont étudié cette matière, ont donné au nouvel acide le nom *d'acide œnanthique*, et par suite à l'huile essentielle celui d'*éther œnanthique*.

5877. *Éther œnanthique*. L'éther brut renferme en mé-

lange des quantités variables d'acide libre; comme il est plus volatil que l'acide, on peut, pour ainsi dire, l'obtenir isolé de cet acide par une simple distillation, en ne recueillant que le quart du produit. Pour l'obtenir tout à fait pur, il est préférable de l'agiter à plusieurs reprises avec une dissolution chaude de carbonate de soude, qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange est laiteux et ne s'éclaircit même pas par un long repos; mais, si on le soumet pendant quelque temps à l'ébullition, alors l'éther se sépare et forme à la surface du liquide aqueux une couche que l'on peut enlever facilement. En l'agitant avec des fragments de chlorure de calcium, on lui enlève ensuite facilement la petite quantité d'eau ou d'alcool qu'il peut encore retenir.

L'éther purifié de cette manière est très fluide, à peu près comme l'huile essentielle de moutarde; il est sans couleur, il a une odeur de vin extrêmement forte, et qui est presque enivrante, quand on aspire beaucoup de vapeur à la fois. Sa saveur est très forte et désagréable. Il se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool, même quand ce dernier est assez étendu; l'eau n'en dissout pas sensiblement. Sa densité est de 0,862. Sa volatilité est très faible; quand on le distille avec de l'eau, sur 1 kilog. d'eau qui passe à la distillation, il n'arrive au plus que 12 gram. d'éther dans le récipient. Il bout entre 225 et 230° cent., sous la pression de $0^{m},747$ cent. Il contient :

36 atomes	carbone........	1375,86	72,39
36 —	hydrogène......	224,63	11,82
3 —	Oxygène........	300,00	15,79
1 —	éther œnanthique.	1900,49	100,00

La densité trouvée de sa vapeur est de... 10,508
Et la densité calculée de............. 10,476

L'éther œnanthique est décomposé instantanément par

les alcalis caustiques, mais les carbonates alcalins ne lui font pas subir d'altération sensible. Il n'est pas non plus altéré par l'ammoniaque soit gazeuse, soit en dissolution, même sous l'influence d'une douce chaleur.

Quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique, on le voit disparaître en très peu d'instants; si l'on fait l'opération dans un appareil distillatoire, on obtient une quantité considérable d'alcool, et la liqueur renferme une combinaison très soluble dans l'eau de l'acide œnanthique avec la potasse. En décomposant cette combinaison par l'acide sulfurique, l'acide œnanthique se sépare immédiatement, et vient former une couche huileuse, incolore, à la surface du liquide.

5878. *Acide œnanthique.* L'acide œnanthique séparé de ses combinaisons alcalines au moyen de l'acide sulfurique, doit être lavé avec beaucoup de soin à l'eau chaude. On peut ensuite le sécher soit en l'agitant avec du chlorure de calcium, soit en l'exposant dans le vide sur l'acide sulfurique concentré.

On obtient de cette manière l'acide œnanthique hydraté. A la température de 13°, cet acide est d'un blanc parfait et présente une consistance butyreuse; mais à une température supérieure, il fond et forme une huile incolore, sans saveur ni odeur, qui rougit le tournesol, se dissout facilement dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins. Cet acide, comme tous les acides gras, forme deux séries de sels, les uns acides, quoique sans réaction acide sensible; les autres neutres, qui présentent une réaction alcaline très prononcée. Il se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool. Lorsqu'on neutralise une dissolution chaude de l'acide œnanthique avec la potasse, jusqu'à ce que la liqueur ne manifeste ni réaction acide ni réaction alcaline, et qu'on laisse refroidir, la liqueur se prend en une masse pâteuse formée par des aiguilles extrêmement fines, qui présentent un éclat

soyeux après la dessiccation. C'est le sel acide de potasse.

Si l'on dissout à chaud de l'acide œnanthique dans du carbonate de soude, qu'on évapore la dissolution à sec, et qu'on reprenne par l'alcool, on dissout de l'œnanthate neutre de soude, et le carbonate de soude reste. La dissolution de l'œnanthate se prend en une masse gélatineuse demi-transparente par le refroidissement.

Si l'on mélange à froid de l'acide œnanthique avec une dissolution d'acétate de plomb, on voit se former immédiatement des flocons blancs d'un sel insoluble. L'acétate de cuivre produit une décomposition analogue. Ces composés sont des sels acides qui sont insolubles dans l'eau, mais qui se dissolvent facilement dans l'alcool; on peut les obtenir cristallisés en laissant refroidir une dissolution alcoolique saturée.

Il est cependant fort difficile d'obtenir par ce moyen des sels exempts d'acide libre adhérent. Si on les lave avec de l'alcool, ils se décomposent en sels plus acides et en sels basiques. Aussi, n'a-t-on pas, jusqu'à présent, déterminé d'une manière exacte la capacité de saturation de cet acide.

L'acide œnanthique hydraté renferme :

C^{28}..........	1070,12	69,22
H^{28}..........	174,71	11,39
O^{3}..........	300,00	19,39
	1544,83	100,00

L'acide œnanthique hydraté, soumis à la distillation, abandonne son eau et se change en acide anhydre. Au commencement, il passe un mélange d'acide hydraté et d'eau, mais ensuite on obtient l'acide anhydre. L'ébullition commence à 260° et monte à la fin jusqu'à 293 ou 295, mais alors l'acide se colore un peu.

L'acide anhydre possède un point d'ébullition plus élevé

que l'acide hydraté; son point de fusion est aussi plus élevé. L'acide œnanthique anhydre fondu ne se solidifie que vers 31°.

L'acide anhydre donne à l'analyse :

28 at. carbone....	1070,12	74,71
26 at. hydrogène..	162,23	11,33
2 at. oxygène....	200,00	13,96
	1132,35	100,00

Quant à la présence de cet acide dans le vin, c'est à des recherches ultérieures à démontrer s'il existe dans les pepins du raisin, ou en dissolution dans le moût, probablement en combinaison avec un alcali, ou bien si, de même que les autres acides gras volatils, il résulte de l'oxydation des acides gras fixes. Cette dernière opinion serait, du reste, appuyée par les expériences de M. Laurent, qui pense avoir formé de l'acide œnanthique, au moyen de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. Ce résultat, du plus haut intérêt, aurait besoin de vérification, depuis qu'on a reconnu qu'il se forme dans cette réaction un acide très analogue à l'acide œnanthique, mais pourtant distinct de celui-ci. La manière de voir de M. Laurent semble néanmoins très vraisemblable. Il est probable que l'éther œnanthique se forme dans les vins, soit pendant la fermentation, soit par le travail qui la suit. L'odeur beaucoup plus forte que présentent les vins vieux, peut provenir d'une plus grande quantité d'éther œnanthique.

L'acide œnanthique entre certainement dans tous les vins, et il est bien probable que l'éther œnanthique exerce une action particulière sur l'organisation, qui augmente l'ivresse produite par l'alcool, ou du moins contribue à lui donner un caractère spécial.

La présence de cet éther dans les vins distingue également très bien, sous le rapport chimique, ces liquides, de toutes les autres liqueurs alcooliques produites par fermen-

tation. Probablement, que par la suite on parviendra également à isoler certains principes spéciaux qui caractérisent les différentes variétés de vins, et qui jusqu'à présent ont échappé aux recherches, sans doute à cause de leur petite quantité. Du moins y aurait-il quelque chance de réussir, en examinant sous ce rapport les vins du Rhin, et certains vins d'Alsace qui ont des bouquets très prononcés.

On parvient à recomposer l'éther œnanthique avec l'acide œnanthique isolé. Si l'on chauffe 5 parties de sulfovinate de potasse avec une partie d'acide œnanthique hydraté, le mélange se fond; et si l'on chauffe jusqu'à 150°, on voit se former, à la surface, un liquide huileux qui est un mélange d'éther œnanthique et d'acide encore libre. Si l'on sépare cette couche huileuse, et si on la chauffe avec une dissolution de carbonate de soude, on dissout l'acide libre et l'éther reste à l'état de pureté. Si on l'agite avec une dissolution d'acétate de plomb, il vient nager à la surface en présentant son odeur caractéristique, et sans qu'il se forme de flocons d'œnanthate de plomb.

En faisant bouillir un mélange en proportions convenables d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide œnanthique, M. Cahours a obtenu l'œnanthate de méthylène.

5879. Les coings présentent une odeur qui rappelle très manifestement celle de l'éther œnanthique ; c'est surtout dans l'épicarpe qu'elle réside. En soumettant à la distillation des épicarpes de coings murs, on voit se rassembler à la surface de l'eau des gouttelettes d'une huile qui possède une odeur de coings forte et agréable. En la distillant avec une dissolution de potasse, jusqu'à ce que la liqueur perde toute odeur, on obtient dans le récipient une huile volatile offrant une odeur semblable.

La solution de potasse inodore devient laiteuse, lorsqu'on la sature au moyen de l'acide sulfurique. Par l'élévation de

température, il se sépare un corps gras liquide, se solidifiant vers + 10°, inodore, fusible et très soluble dans les dissolutions alcalines. Ces caractères semblent évidemment indiquer que les épicarpes de coings contiennent de l'éther œnanthique, fait que des recherches entreprises sur une plus grande échelle mettront probablement hors de doute.

ÉTHAL.

Chevreul, *Recherches sur les corps gras d'origine animale.*

Dumas et Peligot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 62, p. 1.

Laurence Smith, *Annales de chimie et de physique*, t. 6, 3me série.

5880. L'éthal est une substance qui se rapproche, par l'ensemble de ses réactions ainsi que par sa composition, de l'alcool ordinaire; en effet, la composition de ce corps est telle qu'on peut le représenter par de l'hydrogène bicarboné et de l'eau, comme l'éther et l'alcool, ce que M. Chevreul a voulu rappeler en lui imposant le nom d'*éthal*, qui est formé de la réunion des premières syllabes des noms de ces deux derniers corps.

Si l'on distille l'éthal avec de l'acide phosphorique anhydre, cette substance se sépare en eau qui s'unit à l'acide, et en un hydrogène carboné polymérique du gaz oléfiant.

L'acide sulfurique monohydraté donne naissance, en réagissant à chaud sur l'éthal, à un acide analogue à l'acide sulfovinique.

Les hydracides produisent des composés dont la composition présente la plus grande analogie avec l'éther chlorhydrique (1).

A l'état de pureté, l'éthal est incolore, solide à la tempé-

(1) Ces caractères sont en effet ceux que nous avons reconnus aux corps qui fonctionnent à la manière de l'alcool.

rature ordinaire, insipide, presque sans odeur, demi-transparent comme la cire, sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions à la température de 34° dans l'alcool à 82 centièmes.

L'éthal entre en fusion à la température de 48°, et cristallise, par le refroidissement, en petites lames brillantes sur lesquelles on distingue quelquefois des aiguilles radiées ; il affecte la même forme en se déposant lentement de sa dissolution alcoolique. Chauffé sur un bain de sable dans une petite capsule, il se volatilise en totalité sans se décomposer. Il s'enflamme à la manière des huiles. Les alcalis dissous dans l'eau ou dans l'alcool n'exercent aucune action sur l'éthal. A l'état solide, les hydrates de potasse ou de soude se comportent avec cette substance comme avec l'alcool ; c'est à dire qu'ils déterminent la décomposition de l'eau et la formation de l'acide éthalique avec dégagement d'hydrogène.

Pour obtenir l'éthal à l'état de pureté, on emploie la méthode suivante :

On prend deux parties de blanc de baleine, on les fait fondre, et on y ajoute, peu à peu, une partie d'hydrate de potasse en menus morceaux, en ayant soin d'agiter sans cesse; la combinaison s'opère rapidement avec dégagement de chaleur. Lorsqu'elle paraît terminée, et que les savons formés ont rendu la matière entièrement solide, on traite par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique en léger excès.

L'éthal et les acides devenus libres viennent, à l'aide de la chaleur, former à la surface une couche huileuse qu'on sépare par décantation. Une seconde saponification opérée sur ce produit, de la même manière que celle qui vient d'être décrite, est nécessaire pour décomposer la petite quantité de blanc de baleine existant encore après ce premier traitement.

Les acides gras étant de nouveau séparés par l'acide chlorhydrique, on obtient, au moyen de la chaux éteinte

employée en excès, des savons calcaires mélangés d'éthal; l'alcool dissout ce dernier corps qui, après avoir été séparé de l'alcool et repris par l'éther sulfurique, s'obtient alors dans un état de pureté parfait. Soumis à la distillation après l'évaporation de l'éther, il ne laisse aucun résidu.

L'éthal ainsi préparé présente la composition suivante :

C^{64}........	2448,4	79,6
H^{68}........	425,0	13,8
O^{2}........	200,0	6,6
	3073,4	100,0

5881. *Cetène.* En distillant à plusieurs reprises l'éthal avec de l'acide phosphorique du commerce réduit en poudre, on peut lui enlever une certaine quantité d'eau; mais pour se procurer le cetène à l'état de pureté parfaite, il faut recourir à l'acide phosphorique anhydre. En distillant l'éthal une ou deux fois sur de l'acide phosphorique ordinaire, et le rectifiant ensuite sur de l'acide anhydre, on obtient un produit très pur. Ainsi préparé, le cetène possède la composition suivante :

C^{64}........	2448,4	85,9
H^{64}........	400,0	14,1
	2848,4	100,0

D'où il résulte, ainsi que nous l'avons dit plus haut, que l'éthal renferme un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant, mais bien différent de ce dernier par l'état de condensation de ses éléments.

En effet, d'après la densité de sa vapeur, on doit le considérer comme étant formé de 16 volumes de vapeur de carbone et de 16 volumes d'hydrogène condensés en un seul. Ainsi, chaque atome correspond à 4 volumes, tout comme on l'a trouvé pour le méthylène et le gaz oléfiant.

Le cetène, à l'état de pureté, est liquide, incolore, huileux et tachant le papier. Il bout vers 275°, et distille sans

altération; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, sans action sur les papiers réactifs. Il n'a pas de saveur propre; enflammé, il brûle à la manière des huiles grasses, avec une flamme blanche très pure.

Quoique l'éthal se soit scindé sous l'influence de l'acide phosphorique, de manière à fournir un carbure d'hydrogène, comme cela arrive pour l'alcool lorsqu'il est placé dans les mêmes circonstances, on n'aurait cependant pas pu considérer la nature de l'éthal comme étant connue, si des phénomènes d'un autre ordre n'étaient venus appuyer cette manière de voir.

5882. *Acide sulfocétique.* Si le monohydrate de cetène n'a pu jusqu'à présent être obtenu à l'état isolé, on peut du moins se procurer une combinaison qui lui correspond dans l'opinion de quelques chimistes, et qui, en tout cas, est aussi décisive, sinon davantage, pour la théorie, c'est le composé correspondant à l'acide sulfovinique. La préparation de ce corps est très facile, mais sa purification est excessivement délicate.

L'éthal mis en contact à froid avec l'acide sulfurique ordinaire ne produit rien; mais en chauffant au bain-marie, et agitant très souvent la masse, les deux corps se combinent, et il se forme de l'acide sulfocétique.

Quand on dissout le produit brut dans l'alcool, et qu'on le sature par de la potasse également dissoute dans l'alcool, il se forme du sulfate de potasse qui se dépose, et du sulfocétate qui demeure dissous ainsi que l'excès d'éthal.

La liqueur filtrée et évaporée laisse cristalliser le produit; en le redissolvant dans l'alcool absolu, on en sépare quelques traces de sulfate de potasse, puis on évapore l'alcool et l'on fait cristalliser une seconde fois.

Le nouveau produit renferme le sulfocétate et l'éthal. Broyé avec de l'éther sulfurique, et lavé à froid sur un filtre, au moyen de cet agent, tant qu'il se dissout quelque chose, ce produit se débarrasse de tout l'éthal qu'il renfer-

mait, et laisse le sulfocétate de potasse pur, qui renferme :

1 at. sulfate de potasse......	1090	23,9
1 at. acide sulfurique.......	501	11,0
64 at. carbone...............	2448	53,7
66 at. hydrogène...........	412	9,0
1 at. oxygène...............	100	2,4
	4551	100,0

La formule rationnelle de ce composé est donc

$$SO^3, KO + SO^3, C^{64}H^{64}, H^2O.$$

On voit qu'il correspond parfaitement au sulfovinate de potasse.

5883. *Chlorhydrate de cetène.* Quand on mêle dans une cornue, à peu près volumes égaux d'éthal et de perchlorure de phosphore, l'un et l'autre en fragments, il s'établit bientôt une réaction très vive ; les deux corps fondent, s'échauffent, une vive effervescence se manifeste, et il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. En chauffant ensuite la cornue, on obtient du protochlorure de phosphore, puis du perchlorure, et enfin du chlorhydrate de cetène. Il reste dans la cornue de l'acide phosphorique, et probablement de l'acide phosphocétique.

Il est utile de reprendre le produit de la distillation et de le redistiller avec un peu de perchlorure de phosphore.

On traite par l'eau froide la matière ainsi obtenue, ce qui détruit en grande partie le chlorure de phosphore qu'elle contient. Le produit huileux qui se sépare en retient toujours un peu cependant, qu'on lui enlève en le faisant bouillir avec de l'eau à cinq ou six reprises. On achève sa purification en le distillant sur une petite quantité de chaux éteinte récemment rougie.

Ainsi préparé, ce produit donne à l'analyse des résultats qui conduisent à la formule

C^{64}........	2448	74,1
H^{66}........	412	12,4
Cl^2.........	442	13,5
	3302	100,0

Nous avons en vain essayé de produire l'iodhydrate de cetène ; malgré tous nos soins il nous a été impossible d'obtenir un produit défini.

5884. *Acide éthalique.* Quand on mêle une partie d'éthal avec cinq ou six parties de chaux potassée, et qu'on chauffe le mélange à 210 ou 220° environ, on obtient un abondant dégagement de gaz hydrogène parfaitement pur.

Quand on opère sur une vingtaine de grammes d'éthal, le dégagement du gaz se prolonge pendant quelques heures ; en délayant le résidu dans l'eau, et le sursaturant d'acide chlorhydrique, il se sépare des flocons blancs qu'on lave abondamment après les avoir fait bouillir avec la liqueur acide.

On fait bouillir ces flocons avec de l'eau de baryte, et l'on évapore le mélange à sec, puis on le reprend par l'alcool bouillant, afin d'enlever l'éthal qui aurait pu échapper à la réaction. Le sel de baryte ainsi purifié, étant décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit un acide que nous désignerons sous le nom d'*acide éthalique*.

Pour avoir l'acide éthalique pur, il faut le dissoudre dans l'éther ; on en sépare ainsi quelques traces d'éthalate de baryte qui auraient échappé à l'action de l'acide chlorhydrique.

L'acide éthalique préparé de la sorte est un corps solide, incolore, inodore, insipide, plus léger que l'eau ; fondu par une douce chaleur, il se solidifie entre 55 et 60° centigrades, et se présente alors sous la forme d'aiguilles fines et brillantes réunies en groupes radiés. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout au contraire abondamment dans l'alcool et l'éther bouillants. Ces dissolutions concentrées se prennent en masse par le refroidissement ; quand elles sont étendues, elles le laissent cristalliser en aiguilles fines ; soumis à la chaleur dans une petite capsule, il bout comme l'éthal, et se volatilise sans laisser de résidu.

L'analyse de l'acide éthalique conduit aux résultats suivants :

C^{64}........	2448,6	75,34
H^{64}........	401,4	12,35
O^{4}........	400,0	12,31
	3250,0	100,00

Ethalates. Tous les éthalates sont insolubles dans l'eau ou l'alcool, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. On prépare les éthalates insolubles en précipitant les sels métalliques dissous dans l'alcool par une dissolution alcoolique d'éthalate de potasse ou de soude. Les éthalates de chaux, de baryte, de magnésie, de protoxyde de fer, de protoyxde d'étain, de plomb et d'argent sont blancs; l'éthalate de protoyxde de fer est d'un jaune foncé, celui de cobalt est rose; le sel de cuivre est d'un vert pâle. L'éthalate de plomb est très fusible, celui d'argent s'altère avec beaucoup de facilité.

Ethalate de potasse. En fondant de l'acide éthalique sur du carbonate de potasse, l'acide carbonique se dégage, et il se forme de l'éthalate de potasse. En reprenant la masse par de l'alcool bouillant, on obtient une dissolution d'éthalate de potasse, et on laisse pour résidu le carbonate en excès. L'éthalate de potasse cristallise par le refroidissement de l'alcool.

Ce sel est blanc, très nacré ; l'eau le décompose, quand elle est en quantité suffisante, mais il peut se dissoudre dans une petite quantité d'eau. L'alcool le dissout complètement, l'éther ne lui enlève rien et ne le dissout pas. Il entre en fusion sans éprouver d'altération et sans rien perdre de son poids. La composition de ce sel est la suivante :

C^{64}........	2448,6	65,7
H^{62}........	387,5	10,4
O^{3}........	300,0	8,1
K O.......	589,9	15,8
	3726,0	100,0

5885. *Cétine.* Sous ce nom, M. Chevreul a proposé de désigner le blanc de baleine ou spermacéti du commerce. D'après des observations récentes, ce produit doit être considéré comme constituant l'éther éthalique de l'éthal, analogue, par-là, au formiate de méthylène, à l'acétate d'hydrogène carboné, au valérianate d'amylène.

La cétine est solide, fusible à 49°; par le refroidissement, elle se prend en une masse incolore, lamelleuse, brillante. A une température voisine de 360°, elle se décompose; son odeur est très faible, elle est entièrement insipide.

La cétine est insoluble dans l'eau : 100 parties d'alcool à 0,82 en dissolvent 2,5 à la température de l'ébullition. La solution dépose, en se refroidissant, une grande partie de la cétine sous la forme de cristaux lamelleux, brillants et nacrés.

La potasse la décompose en donnant naissance à de l'éthal qui se sépare, et à de l'acide éthalique qui s'unit à l'alcali.

La cétine, suffisamment chauffée avec le contact de l'air, brûle à la manière de la cire.

L'acide sulfurique la dissout à une très douce chaleur; à une température plus élevée, il y a décomposition et dégagement d'acide sulfureux.

L'acide nitrique marquant 32° à l'aréomètre dissout la cétine, mais difficilement, même à l'aide de la chaleur. Lorsque l'action est terminée, on obtient un résidu en grande partie soluble dans l'eau, et qui paraît presque entièrement formé d'acide adipique.

La cétine est employée depuis un grand nombre d'années dans le commerce pour fabriquer des bougies connues sous les noms de bougies *diaphanes* ou bougies de *blanc de baleine.*

D'après M. Chevreul, on avait considéré jusqu'à présent le blanc de baleine comme une combinaison des acides

oléique et margarique, avec une base de nature organique qui, en fixant un équivalent d'eau, donnait naissance à l'éthal.

Les recherches plus récentes de M. Laurence Smith nous portent à envisager tout autrement la composition de ce corps et jettent un grand jour sur sa véritable nature.

Sa composition, déduite d'un grand nombre d'analyses, s'accorde parfaitement avec la formule

C^{128}........	4854,4	80,18
H^{128}........	800,0	13,22
O^{4}.........	400,0	6,60
	6054,4	100,00

Or, la formule précédente peut se décomposer en

$$C^{64} H^{62} O^{3}, C^{64} H^{66} O.$$

Ce qui en fait une combinaison d'acide éthalique anhydre avec le monohydrate de cétène. Ce composé serait donc dans la série de l'éthal ce qu'est l'éther acétique dans la série de l'alcool. Ce qui vient encore parfaitement confirmer ces vues, c'est la manière dont le blanc de baleine se comporte à la distillation; il fournit de l'acide éthalique hydraté et du cétène, ce qui s'explique facilement, car on a

1 at. de cétène	$C^{64} H^{64}$
1 at. acide éthalique hydraté...	$C^{64} H^{64} O^{4}$
1 at. de blanc de baleine......	$C^{128} H^{128} O^{4}$

Le blanc de baleine rentre donc entièrement dans les corps gras ordinaires, et par sa composition et par sa manière d'être, avec les différents agents chimiques; seulement, la glycérine, qui sert de base dans la plupart des corps gras, est ici remplacée par l'éthal.

ALCOOL MÉSITIQUE.

Derosne, *Ann. de chim.*, t. 63, p. 267.

Chenevix: *Ann. de chim.*, t. 69, p. 5.

Macaire et Marcet, *Biblioth. univ.*, t. 24, p. 126.
Matteuci, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 46, p. 429.
Liebig, *Ann. de pharm.*, t. 1, p. 225, et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 48, p. 223.
Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 208.
Robert Kane.
Zeise, *Comptes rendus de Berzelius*, 1840, p. 300.

3886. L'esprit pyro-acétique a déjà été l'objet des recherches d'un grand nombre d'expérimentateurs, sa véritable nature n'a été pourtant fixée que dans ces derniers temps par M. Kane, qui a reconnu à ce corps tous les caractères d'un véritable alcool.

Nous ne reviendrons pas sur la préparation de ce composé, elle a été décrite avec soin dans le cinquième volume de ce traité.

On sait que la vapeur d'esprit pyro-acétique a une densité égale à 2,022, et le résultat des expériences que nous allons rapporter prouve que l'atome de ce corps correspond à quatre volumes de sa vapeur. Pour représenter son nombre proportionnel, il faut donc doubler la formule que nous avions adoptée et considérer son atome comme représenté par $C^{12} H^{12} O^2$.

Pour donner une idée nette des rapports qui existent entre ce corps et les substances dont nous allons tracer l'histoire dans ce chapitre, et pour éviter des répétitions, je vais présenter ici l'ensemble général de ces composés, et faire connaître les noms par lesquels nous les désignerons.

En enlevant à l'esprit pyro-acétique de l'oxygène et de l'hydrogène sous la forme d'eau, on obtient des substances qui ont pour composition $C^{12} H^{10} O$ et $C^{12} H^8$.

Le corps $C^{12} H^{10} O$ se combine avec les acides sulfurique et phosphorique en donnant naissance à des composés qui possèdent des propriétés acides et produisent des sels distincts dont nous donnerons plus loin la composition exacte.

Dans toutes ces réactions, l'esprit pyro-acétique suivrait la même loi que l'esprit de bois et l'alcool ordinaire, de sorte que par la même raison qu'il y a deux théories sur la nature des éthers dérivés de l'alcool, les mêmes théories peuvent également expliquer la nature de ces nouveaux composés.

Les noms d'acétone et d'esprit pyro-acétique n'ayant pas de rapport avec la nature, mais seulement avec l'origine de ce corps, il était nécessaire de les remplacer par un nom qui pût servir de base à la nomenclature de ces combinaisons. Adoptant le nom de mésite donné par Reichenbach à un liquide qui figure parmi les produits de la distillation du bois, et qu'il regarde comme étant de l'esprit pyro-acétique, M. Kane a proposé de donner à ce dernier le nom d'alcool mésitique. On a alors :

$C^{12} H^{8}$ mésitylène.

$C^{12} H^{10} O = C^{12} H^{8} + H^{2} O$ éther mésitique.

$C^{12} H^{12} O^{2} = C^{12} H^{8} + H^{4} O^{2}$ alcool mésitique.

$C^{12} H^{10} Cl^{2} = C^{12} H^{8} + Cl^{2} H^{2}$ chlorhydrate de mésitylène.

$C^{12} H^{10} I^{2} = C^{12} H^{8} + I^{2} H^{2}$ iodhydrate de mésitylène.

$C^{12} H^{10} O + S O^{3} = C^{12} H^{8}, S O^{3} + H^{2} O$ sulfate de mésitylène.

$C^{12} H^{10} O + 2 S O^{3} = C^{12} H^{8}, 2 S O^{3} + H^{2} O$ bisulfate de mésitylène.

$C^{12} H^{10} O + P^{2} O^{5} = C^{12} H^{8}, P^{2} O^{5} + H^{2} O$ phosphate de mésitylène.

$C^{12} H^{8} O^{2} = C^{12} H^{6} O + H^{2} O$ aldéhyde mésitique.

En admettant un radical analogue à l'éthyle, auquel nous donnerions le nom de mésityle, on aurait :

$C^{12} H^{10}$ mésityle.

$C^{12} H^{10} O$ oxyde de mésityle.

$C^{12} H^{10} Cl^{2}$ chlorure de mésityle.

$C^{12} H^{10} O + S O^{3}$ sulfate de mésityle.

$C^{12} H^{10} O + H^{2} O$ hydrate d'oxyde de mésityle, alcool mésitique.

Nous allons passer en revue les diverses combinaisons connues de l'alcool mésitique, d'après M. Kane, à qui l'étude en est due. Mais nous devons faire ici une remarque essentielle : l'alcool mésitique ne présente pas des réactions aussi nettes que les précédents. Les composés qu'on en obtient sont presque toujours impurs; leur analyse laisse donc des doutes.

Il ne faudrait donc pas attacher une confiance trop absolue aux conséquences théoriques à tirer des formules qu'on en a déduites, et qui ne sont pas encore tout à fait arrêtées.

5887. *Mésitylène.* Quand on mêle de l'acide sulfurique concentré avec de l'alcool mésitique, le mélange s'échauffe fortement et prend une couleur d'un brun foncé. Si la quantité d'acide sulfurique est considérable, il se dégage beaucoup de gaz sulfureux; les produits de cette réaction sont compliqués et varient avec la proportion des substances employées; parmi eux figurent le mésitylène, l'éther mésitique, et une substance solide particulière.

Pour préparer le mésitylène, on doit mêler deux volumes d'alcool mésitique pur avec un volume d'acide sulfurique, et distiller le mélange dans une cornue de verre, en ménageant la chaleur avec soin, surtout au commencement de l'opération. Il passe d'abord une liqueur aqueuse fortement imprégnée de gaz sulfureux, et une huile jaune qui flotte à la surface du liquide. La proportion de cette huile s'élève à peu près au quart du volume de l'alcool mésitique employé; on la décante, on la lave avec soin, pour lui enlever l'acide sulfureux, on la distille d'abord au bain-marie qui en sépare une petite quantité d'alcool mésitique, puis à feu nu, et l'on obtient ainsi le mésitylène. La distillation ne doit pas être poussée trop loin, car il reste dans la cornue une certaine quantité d'une substance moins volatile qui souillerait les dernières parties du mésitylène distillé. On fait digérer, pendant vingt-quatre heures, le

produit sur du chlorure de calcium sec, on le décante, et on le soumet à une nouvelle distillation qui donne du mésitylène très pur.

Dans cet état, il se présente sous la forme d'un liquide incolore et très léger; il bout à environ 135° ; son odeur est légèrement alliacée et le caractérise très bien. Il brûle avec une flamme blanche, brillante, en répandant beaucoup de fumée. Les alcalis n'ont pas d'action sur lui. Il donne naissance, par son contact avec les acides sulfurique et nitrique concentrés, ainsi qu'avec le chlore, à des produits que nous examinerons dans une autre partie de ce chapitre.

Le mésitylène possède la composition suivante :

C^{12}......	459,12	90,19
H^{8}......	50,00	9,81
	509,12	100,00

Ce corps est donc formé par la soustraction de deux atomes d'eau à l'alcool mésitique. En effet, on a :

$$C^{12} H^{12} O^{2} - H^{4} O^{2} = C^{12} H^{8},$$

Il occupe donc dans la série mésitique la même place que le gaz oléfiant dans la série de l'alcool ordinaire.

3888. *Éther mésitique. Oxyde de mésityle.* Cette substance se produit la première dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool mésitique, mais à mesure que la température s'élève, l'acide sulfurique la détruit, et la ramène à l'état de mésitylène. Si l'on mêle des volumes égaux d'alcool mésitique et d'acide sulfurique, en ayant soin de plonger le vase contenant le mélange dans l'eau froide, pour éviter l'élévation de la température et la formation d'acide sulfureux, on voit se réunir à la surface de la liqueur un liquide léger que l'on peut purifier par une distillation sur un peu de chaux.

Ce liquide peut être séparé par la rectification en trois produits inégalement volatils; il est formé principalement de mésitylène, d'un peu de la matière solide signalée pré-

cédemment, et d'une certaine quantité d'un liquide plus volatil que le mésitylène; c'est l'éther mésitique, que l'on ne peut obtenir par ce moyen que fort impur et en petite quantité.

On trouvera plus loin la description d'un procédé pour obtenir aisément, et en grande quantité, le chlorure impur de mésitylène : ce produit donne le moyen de préparer l'éther mésitique. On le dissout dans l'alcool, et l'on y ajoute une dissolution alcoolique de potasse jusqu'à ce qu'elle devienne fortement alcaline, en ayant soin de chauffer la liqueur pendant cette réaction; on ajoute ensuite six ou huit volumes d'eau, il se sépare alors immédiatement une grande quantité d'une matière huileuse colorée en jaune, et la liqueur renferme du chlorure de potassium; on verse cette huile sur du chlorure de calcium pour la dessécher, et on la rectifie pour la débarrasser de l'alcool mésitique qui passe d'abord, et d'une trace de mésitylène qui distille le dernier. Cette réaction est facile à expliquer, car le chlore passe du mésityle au potassium, et l'oxygène de la potasse en prend la place.

L'éther mésitique, ainsi obtenu et purifié, est limpide, très fluide, sans couleur, d'une odeur aromatique que l'on peut comparer à celle de l'essence de menthe poivrée; il brûle avec une flamme très lumineuse, mais répandant un peu de fumée; il bout vers 96°. Nous décrirons plus loin ses combinaisons avec les acides.

L'analyse de ce composé conduit à la formule :

C^{12}	459,12	73,88
H^{10}	62,50	10,05
O	100,00	16,07
	621,62	100,00

5889. *Éther chlorométhylique.* La préparation de ce corps à l'état de pureté parfaite est très difficile. Quand on mêle l'alcool mésitique avec de l'acide hydrochlorique, le mé-

lange prend une couleur foncée; mais, par la distillation, l'alcool mésitique se sépare presque complètement sans avoir éprouvé de changement. Quand on fait passer un courant de gaz hydrochlorique dans l'alcool mésitique, ce gaz est absorbé rapidement en grande quantité; la liqueur devient brun foncé, fortement acide et dense; le courant de gaz doit être continué pendant plusieurs jours sans interruption, si on opère sur 60 grammes de matière.

Quand on lave la liqueur brune obtenue avec de l'eau dont elle gagne le fond, elle perd une grande quantité d'acide hydrochlorique. Le liquide, après avoir été mis en digestion sur de la litharge, et ensuite sur du chlorure de calcium fondu, constitue l'éther chloromésitylique impur. Il est plus pesant que l'eau, et possède toujours une couleur foncée. Récemment préparé, il ne rougit pas le papier de tournesol, mais après avoir été conservé une nuit seulement, il devient acide au point de dégager des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. En même temps, il devient graduellement d'un brun foncé et opaque. Quand on le distille, il se dégage une grande quantité de gaz chlorhydrique et le liquide distillé est plus léger que l'eau, à cause de la grande quantité de mésitylène et d'éther mésitique qu'il renferme. Il est conséquemment impossible de purifier ce corps par distillation.

La substance ainsi obtenue, soumise à l'analyse, donne des résultats très variables; mais ce composé peut être employé, d'après M. Kane, à la préparation de l'éther mésitique.

Par la réaction du perchlorure de phosphore sur l'alcool mésitique, on peut obtenir du chlorure de mésityle plus pur; pour cela, on jette par petites portions le chlorure dans l'alcool mésitique qui, s'il n'est pas entièrement anhydre, produit une vive réaction. Quand on a employé deux parties de chlorure de phosphore pour une d'alcool mésitique et,

qu'on en ajoute trois ou quatre d'eau, il se sépare un liquide légèrement coloré, pesant, que l'on doit laver avec le moins d'eau possible, et que l'on met ensuite en contact avec quelques fragments de chlorure de calcium récemment fondu. Comme ce liquide ne dissout pas le chlorure de calcium, il est inutile de le soumettre à la distillation qui le décomposerait en grande partie, en le réduisant en gaz hydrochlorique et en mésitylène; il est donc difficile d'obtenir un produit exempt d'alcool et d'éther mésitiques.

Ce produit possède la composition suivante :

C^{12}....	459,12	49,66
H^{10}....	62,50	6,49
Ch^{2} ...	442,64	45,85
	964,26	100,00

5890. *Éther iodomésitylique.* Quand on met en contact l'iode et le phosphore avec l'alcool mésitique, comme lorsqu'il s'agit de l'alcool ordinaire, dans la préparation de l'éther hydriodique, il se produit une réaction vive avec séparation de carbone. Il se dégage une grande quantité de gaz hydriodique, et le liquide qui distille est très pesant, coloré par de l'iode en excès et possède une odeur presque entièrement semblable à celle de l'éther hydriodique. Il reste dans la cornue un liquide légèrement coloré en jaune par une petite quantité d'une substance qui se dépose en écailles semblables à l'iodure de plomb. Ce liquide se solidifie par le refroidissement en une masse de cristaux fibreux et soyeux d'acide phosphomésityleux.

Le produit de la distillation constitue l'éther iodo-mésitylique qui, lavé avec de l'eau pour lui enlever l'acide hydriodique qui y adhère, reste légèrement coloré par de l'iode dont on peut le débarrasser avec un peu de potasse.

L'éther iodo-mésitylique se colore rapidement; il s'en sépare d'abord de l'iode, ensuite du charbon et il s'en dégage de l'acide hydriodique. Ce changement a lieu avec

la même rapidité, soit qu'il ait le contact de l'eau, soit qu'on le conserve sec. Dans tous les cas, le produit est excessivement impur.

La méthode suivante donne un produit moins impur que le précédent. On place une petite quantité d'iode dans un tube, et l'on y verse à peu près deux fois son volume d'alcool mésitique, puis un fragment de phosphore, et l'on soutient pendant quelque temps la réaction à l'aide de la chaleur; en versant de l'eau dans ce tube et agitant, il se sépare immédiatement une certaine quantité d'éther iodo-mésitylique qui doit renfermer

C^{12}....	459,12	21,9
H^{10}....	62,50	2,9
I^{2}.....	1578,00	75,2
	2099,62	100,0

Quand on distille le chlorure de mésityle avec une solution de sulfhydrate de potasse, on obtient un liquide jaune, plus léger que l'eau et qui renferme une grande proportion de chlorure inaltéré avec un peu d'éther mésitique; mais il possède une odeur fort désagréable et dépose graduellement du soufre; ce qui semblerait indiquer qu'il s'est formé une combinaison analogue à l'éther hydrosulfurique.

5891. *Combinaisons de l'éther mésitique avec les oxacides.* Quand on mêle l'alcool mésitique avec deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, la masse s'échauffe beaucoup, prend une couleur d'une rouge foncé, et il se dégage de l'acide sulfureux. Quand le liquide est refroidi, si on y mêle deux ou trois volumes d'eau et qu'on le neutralise avec un carbonate de baryte, de chaux ou de plomb, on forme des sels solubles dans l'eau, qui renferment du bisulfate de mésityle. Si la proportion d'acide a été moindre, on obtient des sels analogues; mais dans ce cas la substance que l'on trouve combinée avec la base inorganique n'est

pas le bisulfate, mais le sulfate neutre de mésityle. Il paraît même que ces sels sont ceux qui se forment le plus facilement; car on les obtient quelquefois, quand on employe une plus grande proportion d'acide, dans l'intention de former du bisulfate. M. Kane appelle le sulfate, acide sulfomésitylique, et le bisulfate, acide persulfomésitylique.

Persulfomésitylates. Celui de chaux forme par l'évaporation une masse déliquescente au milieu de laquelle sont interposés de petits prismes; on ne peut le dessécher complètement sans qu'il se colore et perde ainsi un atome d'eau de cristallisation; quand on le chauffe fortement, il prend feu, noircit, et laisse après l'ignition un résidu blanc, offrant une faible réaction alcaline; il ne se dégage aucun acide pendant la décomposition.

Ce sel possède la composition suivante :

2 SO^3.....	1002,52	40,93	70,00 sulfate de chaux.
2 CaO....	712,00	29,07	
C^{12}.......	459,12	18,76	
H^{12}.......	75,00	3,06	
O^2.......	200,00	8,18	
	2448,44	100,00	

Le persulfomésitylate de baryte cristallise en petites lames nacrées; quand on le chauffe, il devient brun et laisse du sulfate de baryte bien neutre pour résidu.

Le persulfomésitylate de plomb paraît être déliquescent et incristallisable; il n'a pas été analysé.

Sulfomésitylates. Celui de chaux se forme particulièrement quand on mêle deux volumes d'alcool mésitique avec un volume d'acide sulfurique, par exemple.

Quand on chauffe ce sel avec de l'acide nitrique, la décomposition est toujours accompagnée d'une légère explosion, due à une espèce de combustion très rapide, qui a lieu dans toute la masse; de sorte qu'une petite quantité du résidu léger de sulfate de chaux est toujours projetée en

dehors du creuset de platine; le résidu est cependant entièrement neutre et il ne se dégage aucune partie d'acide sulfurique.

La formule de ce sel est :

$$\begin{array}{ll} SO^3 = & 33,8 \\ CaO = & 24,1 \\ C^{12} \ldots & 31,0 \\ H^{10} \ldots & 4,2 \\ O \ldots\ldots & 6,9 \\ \hline & 100,0 \end{array}$$

Une circonstance essentielle, par laquelle les sels décrits précédemment diffèrent des sulfo-vinates et des sulfo-mésitylates, consiste donc en ce que la quantité de base inorganique qu'ils contiennent est suffisante pour neutraliser tout l'acide sulfurique.

On voit que le sel de l'acide persulfo-mésitylique peut être envisagé comme un sel double formé de sulfo-mésityle uni à du sulfate de la même base. Ainsi :

$$2SO^3, C^{12}H^{10}O, 2CaO, H^2O =$$
$$SO^3, C^{12}H^{10}O, CaO, H^2O + CaOSO^3.$$

De l'acide hypophospho-mésityleux Le sel de baryte de cet acide, dont l'existence est jusqu'à présent sans analogie dans la chimie organique, est le seul qui ait été examiné; ses propriétés et sa composition sont cependant assez caractéristiques pour ne laisser aucun doute sur sa nature.

Quand on prépare l'iodure de mésityle, en distillant un mélange d'iode, de phosphore, et d'alcool mésitique, il reste dans la cornue, pourvu qu'il y ait un peu de phosphore en excès, un liquide épais qui, en se refroidissant, se solidifie en une masse de cristaux ressemblant à de l'amianthe.

Ces cristaux qui constituent l'acide hypo-phospho-mésityleux impur, sont solubles dans l'eau, et donnent une

liqueur inodore d'une saveur fortement acide et très amère. La liqueur, neutralisée par le carbonate de baryte, fournit un sel insoluble blanc et un autre soluble. La solution, évaporée presque à siccité, forme par le refroidissement une masse cristalline. On reprend celle-ci par l'alcool concentré, qui dissout une certaine quantité d'iodure de baryum provenant de l'acide hydriodique qui souillait les cristaux dans la cornue.

Ainsi purifié, l'hypo-phospho-mésitylite de baryte se présente sous la forme de petits grains cristallins blancs, d'une apparence anguleuse, neutres au papier ; quand on le chauffe, il prend feu, brûle avec une flamme phosphoreuse, et dégage des vapeurs épaisses d'acide phosphorique. Quand le phosphore cesse de se dégager, le résidu est noir ; mais chauffé à l'air, il devient blanc, et consiste en phosphate de baryte. Humecté avec de l'acide nitrique et chauffé, il en résulte une très vive action. Une fois que le sel a été obtenu à l'état solide, on éprouve beaucoup de difficultés à le dissoudre complètement dans l'eau, quoique l'on n'observe pas de différence de composition entre la portion qui se dissout et celle sur laquelle l'eau n'a pas d'action.

Les analyses de ce produit, exécutées par M. Kane, conduisent à la formule suivante :

$$P^2 O, Ba O, C^{12} H^{10} O, H^2 O.$$

De l'acide phospho-mésitylique. Quand on mêle l'acide phosphorique vitreux avec son poids d'alcool mésitique, il se dégage une grande quantité de chaleur, et le mélange devient brun foncé. En neutralisant cette liqueur avec une base on obtient un phosphomésitylate soluble, mais en petite quantité.

Le phosphomésitylate de soude cristallise en petites lames rhomboïdales ; exposés à l'air, les cristaux deviennent opaques, en perdant une certaine quantité d'eau ; quand on les chauffe, ils fondent dans leur eau de cristal-

lisation et laissent une masse blanche, qui, chauffée plus fortement, se boursouffle, noircit, et enfin brûle en laissant un résidu de phosphate de soude.

Ce sel est représenté par la formule :

$$P^2O^5, NaO, C^{12}H^{10}O + 6H^2O.$$

5892. *Chloromésitylène.* Quand on fait passer du chlore dans du mésitylène pur, le gaz est abondamment absorbé avec une grande production de chaleur, et une forte effervescence due au dégagement d'une grande quantité d'acide hydrochlorique. En continuant le dégagement du chlore, il se forme bientôt de petites aiguilles sur les bords de la liqueur, et enfin toute la matière se solidifie en une masse de cristaux aciculaires. Ces cristaux, dissous dans l'éther bouillant, s'en déposent par le refroidissement, sous la forme de prismes à quatre faces, blancs, brillants, tandis que l'excès de mésitylène reste dissous. On doit les redissoudre et les faire cristalliser à plusieurs reprises, avant de les considérer comme purs, et les faire enfin dessécher en les comprimant entre des feuilles de papier buvard, mais non en les exposant à l'air. Ces cristaux sont soyeux, insolubles dans l'eau, indécomposables par une solution aqueuse ou alcoolique de potasse, volatils sans décomposition dans une atmosphère sèche.

Ils renferment $C^{12}H^6Cl^2$.

Iodomésitylène. Le mésitylène dissout l'iode en grande quantité et forme une dissolution rouge brun; mais, quoique exposée à la lumière solaire pendant plusieurs semaines, celle-ci n'offre pas d'altération, et peut être distillée sans aucun changement.

Mais, quand on distille ensemble de l'iodure de phosphore et de l'alcool mésitique, dans l'intention de former de l'éther iodo-mésitylique, il se dégage une grande quantité de gaz hydriodique qui distille avec cet éther, et il reste dans la cornue un liquide qui, en se refroidissant, dépose, comme nous l'avons dit plus haut, des cristaux

fibreux d'acide hypophospho-mésityleux, avec lequel sont mêlées de petites écailles de couleur d'or ressemblant à de l'iodure de plomb. En dissolvant l'acide dans l'eau, ces écailles restent et peuvent être séparées par le filtre. Quand on les dessèche, elles forment une poudre jaune d'or.

Ce corps est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'éther, et s'en dépose en écailles brillantes qui prennent une teinte foncée par l'exposition à l'air. Il est volatil, mais il exige une température qui approche du rouge. Quand on le chauffe avec précaution, il se volatilise sans altération et forme un sublimé d'un jaune d'or brillant; mais si on fait passer la vapeur au travers d'une partie du tube qui commence à rougir, il se dépose du carbone et il se sépare une grande quantité d'iode.

Lorsqu'on essaie de préparer cette substance en chauffant ensemble du chloromésitylène et de l'iodure de plomb, la plus grande partie du chloromésytilène se sublime sans altération, et il apparaît à peine des traces du composé précédent.

Brômomésitylène. En versant du brôme, goutte à goutte, dans du mésitylène pur, il se produit beaucoup de chaleur, et il se dégage du gaz brômhydrique en abondance; bientôt, la masse entière se solidifie. En comprimant le produit impur entre des doubles de papier à filtre, et lui faisant subir plusieurs cristallisations dans l'alcool, M. Cahours a obtenu une substance qui présente la plus grande analogie avec le composé chloré, et dont la composition est représentée par la formule $C^{12} H^6 Br^2$.

5893. *Action de l'acide nitrique sur l'alcool mésitique.* Quand on mêle l'alcool mésitique avec la moitié de son volume d'acide nitrique concentré et que l'on chauffe, il se produit une violente effervescence et un grand dégagement de vapeurs rutilantes. Si on continue à chauffer pour distiller le mélange, la décomposition s'opère avec explosion, de sorte que souvent la cornue en est brisée. Si, dans l'intention de modérer l'action, on emploie de l'acide

étendu, le produit qu'on reçoit dans le récipient consiste en alcool mésitique presque indécomposé. Il faut donc mêler l'acide nitrique concentré et l'alcool mésitique, et chauffer le mélange jusqu'à ce que l'effervescence commence. On plonge alors le vase dans l'eau froide, afin de modérer la réaction, en ayant soin de chauffer de nouveau dès qu'elle s'arrête, et on obtient, en répétant ce traitement plusieurs fois, un fluide pesant jaune pâle, qu'on peut précipiter par l'eau et laver avec ce liquide, jusqu'à ce qu'on ait enlevé tout l'acide adhérent. On le dessèche, ensuite, avec quelques fragments de chlorure de calcium.

Ainsi obtenu, ce liquide renferme un mélange de deux corps et sa consistance varie suivant leur proportion relative, l'un étant léger et limpide, l'autre au contraire demi-fluide; la proportion de ce dernier est d'autant plus grande, qu'il s'est dégagé plus de vapeurs rutilantes; le premier domine, quand la dilution avec l'eau a été effectuée, avant que la décomposition fût assez avancée.

Le plus volatil de ces liquides est plus dense que l'eau qui le décompose graduellement. Si on le dissout immédiatement dans la potasse, la liqueur devient brun foncé et contient du nitre. Son odeur et sa saveur sont pénétrantes, mais douces; chauffé au bain de sable, il ne se vaporise pas; exposé à la flamme d'une lampe, il est décomposé avec une si violente explosion, pour peu que la quantité sur laquelle on opère soit grande, que l'appareil en est brisé. Les produits sont de l'acide hyponitrique mêlé d'une vapeur blanche très épaisse, et le fond de la cornue est couvert d'une couche épaisse de carbone.

D'après les analyses de M. Kane, qui a eu pourtant beaucoup de peine à se procurer des matières de composition un peu constante, il semblerait que ce produit volatil constitue le nitro-mésitylène, c'est à dire

$$C^{12} \; H^{6}_{5}$$
$$Az^{2} O^{4}$$

un équivalent d'hydrogène étant remplacé par un équivalent de vapeur nitreuse. Ce résultat, comme, du reste, bien des particularités de l'histoire de l'alcool mésitique, demanderait vérification.

Le liquide pesant résultant du traitement qui précède, serait, d'après M. Kane, l'aldéhyde mésitique que l'on ne peut cependant obtenir pure par ce moyen.

Par l'action de l'acide nitrique sur le mésitylène, on réussit mieux; celui-ci se convertit complètement en une substance jaune rougeâtre, épaisse, et en un fluide pesant, d'une odeur douce mais pénétrante; quand ce dernier corps ne parait plus altéré par de nouvelles quantités d'acide, on peut le laver avec de l'eau et le dessécher sur du chlorure de calcium. Il renferme :

C^{12}	=450	64,8
H^8	50	7,0
O^2	200	28,2
	700	100,0

Cette substance est soluble dans l'eau, mais difficilement; elle se dissout instantanément dans une solution alcaline en donnant une liqueur brun jaunâtre. Elle absorbe l'ammoniaque sèche avec une grande rapidité en formant une masse brune, d'apparence résineuse, qui se dissout dans l'eau. La solution évaporée avec précaution donne des cristaux d'ammonialdéhyde mésitique. Si, à une dissolution de cet ammonialdéhyde, on ajoute un peu de nitrate d'argent, il se produit immédiatement un précipité jaune qui, chauffé dans la liqueur, devient graduellement noir ; la réduction est cependant imparfaite par ce procédé. Si on précipite l'oxyde d'argent par une goutte de potasse il est immédiatement réduit, le métal se dépose rapidement sous la forme d'une poudre noire, ne s'attachant que partiellement et par hasard sur les parois du tube.

Dans aucun cas, il ne se produit un miroir comme dans la réduction de l'argent par l'aldéhyde de l'alcool ordinaire.

5894. *Chloral mésityque.* L'action du chlore sur l'alcool mésityque a été examinée par Matteucci, par Liebig et par moi; Liebig a décrit avec une grande exactitude les propriétés de la matière huileuse, pesante, ainsi formée, et à laquelle je donne le nom de chloral mésityque. L'action du chlore sur l'esprit pyro-acétique est accompagnée du dégagement d'une grande quantité de gaz chlorhydrique; quand l'action a entièrement cessé, on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique qui reste dissous, puis on le dessèche par digestion sur du chlorure de calcium; on ne peut le distiller sans qu'il éprouve d'altération, car alors il devient brun foncé et opaque, en même temps qu'il se dégage une grande quantité d'acide hydrochlorique. Il bout à environ 133° c.; son odeur irrite fortement le nez et les yeux et produit un larmoiement abondant qui dure plusieurs jours; quelques gouttes placées sur la main produisent une rougeur et une vésication analogue à celle des cantharides, mais beaucoup plus pénible.

La composition de ce corps est représentée par la formule :

C^{12} . . .	28,86
H^{8} . . .	3,13
O^{2}	12,53
Ch^{4} . .	55,48
	100,00

Quand ce composé est mis en contact avec une base, il se produit une dissolution brun rouge, et le chloral disparaît complètement; si la base est en excès, il se forme une grande quantité de chlorure métallique, et un sel de la base employée avec un nouvel acide dont la nature reste encore à déterminer.

Les sels que forme cet acide sont presque tous solubles;

ceux des alcalis et des terres forment des dissolutions brunes, mais n'ont pas la propriété réductive des composés correspondants d'aldéhyde mésityque.

5895. *Chlorure platino-mésityque*. M. Zeise a examiné l'action du bichlorure de platine sur l'alcool mésityque ; il a obtenu une combinaison semblable à tous égards, à la combinaison éthérée correspondante de platine. Pour la préparer, il emploie la méthode suivante :

On broie le chlorure avec la quantité d'acétone nécessaire pour former une bouillie qu'on introduit dans un flacon bien bouché ; ce mélange, abandonné à lui-même, laisse déposer le nouveau composé sous la forme de cristaux bruns. On décante la liqueur brun noirâtre, on met à égoutter les cristaux sur un filtre, et on les lave à froid avec de l'acétone jusqu'à ce qu'ils deviennent jaunes. On peut obtenir une nouvelle portion de ce sel en évaporant l'eau mère sur de l'acide sulfurique.

On obtient la combinaison dans un état de pureté parfaite, en dissolvant les cristaux dans l'alcool mésityque bouillant jusqu'à saturation, filtrant la liqueur bouillante et faisant cristalliser. L'eau mère peut servir à dissoudre une nouvelle portion de cristaux bruts à l'aide de l'ébullition ; elle donne par le refroidissement des cristaux purs.

D'après l'analyse, ce sel se compose de

C^{12}	19,67
H^{10}	2,72
O	4,65
Pt	53,69
Cl^2	19,27
	100,00

D'où l'on déduit la formule :

$$C^{12}\,H^{10}\,O,\ Pt\,Cl^2_{}$$

Ce qui en fait un composé de chlorure de platine et d'éther mésityque.

Quand on fait bouillir une dissolution aqueuse de ce composé, en ayant soin d'ajouter de l'eau de temps en temps pour renouveler celle qui s'évapore, il se dissout une partie du sel qui devient brun ; enfin la partie non dissoute devient brune elle-même, et quand la réaction est terminée, on obtient une liqueur acide et incolore qui renferme de l'acide chlorhydrique, et au fond une poudre noire qui ne présente aucune apparence métallique. Cette poudre brûle avec détonnation quand on la chauffe ; lorsqu'on la sèche dans le vide, et qu'on fait rentrer l'air rapidement dans le récipient, elle brûle avec ignition par la chaleur qui se développe. Quand on l'arrose avec de l'alcool, elle devient incandescente et brûle. L'éther et l'acétone ne produisent rien de semblable : d'après M. Zeise, ce serait une combinaison d'éther mésityque et d'oxyde de platine.

Lorsqu'on chauffe la combinaison de chlorure de platine et d'éther mésityque à une température voisine de 300°, elle se décompose ; il distille une liqueur acide, brune, qui répand des vapeurs d'acide chlorhydrique, et dont l'eau sépare une huile empyreumatique ; il se dégage en outre des gaz inflammables. Le résidu de cette distillation, qui se présente sous la forme d'une poudre noire, est un carbure de platine représenté par la formule

$$Pt\,C^2.$$

—

5896. Dans la préparation de l'acétone au moyen de la distillation de l'acétate de chaux, M. Kane a obtenu une faible quantité d'une substance particulière qu'il a désignée sous le nom de *dumasine*. Cette substance est fluide, incolore ou légèrement colorée en jaune. A l'état de pureté elle entre en ébullition à la température de 120° et présente une grande tendance à se résinifier.

L'analyse de cette substance conduit à la formule :

C^{40}....	1530	79,30
H^{32}....	200	10,35
O^{2}....	200	10,35
	1930	100,00

De plus, le poids spécifique de sa vapeur a été trouvé égal à 5,204. Ce qui démontre que la formule précédente en représente quatre volumes. Il suit de là que cette substance renfermerait les mêmes éléments que le camphre unis dans les mêmes proportions et dans un semblable état de condensation.

ALCOOL PHÉNIQUE.

Hausmann, *Journ. de phys.*, mars 1788.
Fourcroy et Vauquelin, *Mém. de l'Inst. nat.*, t. 6.
Welter, *Annales de chimie.*
Chevreul, *Ann. de chim.*, t. 72, p. 117.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 286.
Buff, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 160.
Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 63, p. 271.
Laurent, *Ann. de chim. et de phys.*, t. , p.
Gerhardt, *Observations inédites.*

5897. Ce corps a été découvert récemment par M. Laurent parmi les nombreux produits qui se forment dans la distillation du goudron de houille. Nous allons indiquer sommairement la méthode qu'il a suivie pour sa préparation, et décrire d'après lui ses principales propriétés.

On soumet à la distillation une quantité un peu notable de goudron. Le produit distillé est soumis à une nouvelle distillation, et l'on recueille à part le liquide qui bout entre 150 et 200°. Si l'on verse dans cette huile une dissolution de potasse caustique saturée à chaud, à laquelle on ajoute en outre de la potasse pulvérisée, cette huile se prend en une masse blanche, pâteuse, cristalline, et il se dégage une odeur forte et désagréable.

En versant de l'eau chaude sur la masse blanche, il se forme deux couches, l'une légère et huileuse, l'autre plus pesante et aqueuse. On sépare alors cette dernière et on la neutralise par de l'acide chlorhydrique; une huile plus légère que le chlorure de potassium vient bientôt nager à la surface. Pour purifier cette substance, on la fait digérer sur du chlorure de calcium, et on la soumet à des distillations réitérées. On obtient enfin une matière huileuse dont le point d'ébullition varie de 187 à 188°.

Ce corps ainsi purifié, et qui constitue l'hydrate de phényle, possède des propriétés qui ont la plus grande analogie avec celles de la créosote et de l'acide carbolique de Runge.

Il est solide, incolore, cristallisé en longues aiguilles; il entre en fusion vers 34 à 35° et bout entre 187 et 188°. Il attaque fortement la muqueuse des lèvres et des gencives. Sa densité est de 1,065 à + 18°. Il brûle avec une flamme fuligineuse. A peine ses cristaux ont-ils le contact de l'air qu'ils se liquéfient; il paraît qu'il ne faut qu'une trace d'humidité pour les rendre liquides, car à l'analyse les cristaux et l'huile donnent sensiblement la même composition. Il dissout un peu d'eau et l'eau peut en dissoudre à son tour une petite quantité.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions, et quelques gouttes de ces liquides l'empêchent de cristalliser à la température ordinaire. L'acide acétique le dissout très bien.

Il coagule l'albumine.

Il dissout le soufre, et celui-ci cristallise par le refroidissement en octaèdres rhomboïdaux.

L'iode s'y dissout sans l'altérer.

Le brôme l'attaque avec énergie; il se dégage une grande quantité d'acide brômhydrique, et, lorsque toute réaction a cessé, l'on obtient une matière cristalline sur laquelle nous reviendrons plus bas.

Le chlore se comporte de la même manière que le brôme.

L'acide nitrique l'attaque avec une violence extrême; chaque goutte d'acide que l'on y laisse tomber produit un bruissement semblable à celui d'un fer rouge que l'on plonge dans l'eau, et par l'ébullition, il le change entièrement en acide picrique.

L'acide sulfurique le dissout avec dégagement de chaleur et sans se colorer; l'eau versée dans cette dissolution n'en précipite rien.

A l'aide d'une douce chaleur, le potassium réagit vivement sur lui; il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient une matière cristallisée en aiguilles.

La potasse solide se combine avec l'alcool phénique, en formant la même matière qu'on obtient avec le potassium. La combinaison est soluble dans l'eau.

Il réduit l'oxyde de mercure par l'ébullition, et sépare l'argent à l'état métallique de son nitrate.

Lorsqu'on verse quelques gouttes d'alcool phénique sur l'oxyde pure de plomb, il se dégage de la chaleur et il se produit un léger bruissement. En ajoutant ensuite quelques gouttes d'eau, et faisant bouillir le mélange, l'oxyde se décolore, et l'on obtient une matière jaune brun qui renferme de l'oxyde de plomb.

Si l'on fait bouillir du protoxyde de plomb avec de l'alcool phénique, on obtient une matière liquide très épaisse; en la touchant avec une goutte d'alcool, elle se solidifie complètement en une masse blanche un peu soluble dans l'alcool bouillant. Les vapeurs d'éther solidifient également cette matière liquide, qui reprend son premier état quelques instants après. En présence de l'eau, elle reste liquide.

L'alcool phénique peut distiller sur l'acide phosphorique fondu sans altération.

L'acide chromique solide le décompose avec violence.

Cette substance donne à l'analyse :

C^{24}.........	917	76,93
H^{12}.........	75	6,40
O^{2}.........	200	16,67
	1192	100,00

On verra plus loin que cette formule peut se représenter par :

$$C^{24} H^{10} O + H^2 O.$$

5898. *Combinaisons de l'alcool phénique avec les bases.* L'alcool phénique peut se combiner avec les bases alcalines, la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb. On ne saurait le considérer comme un acide, car il ne rougit pas la teinture de tournesol, et il ne se combine pas à l'ammoniaque; c'est plutôt un corps analogue à l'alcool dont l'eau peut être remplacée, comme on sait, par certains oxydes. Avec la potasse, on obtient une combinaison cristallisée en aiguilles blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette combinaison doit se représenter par la formule : $C^{24} H^{10} O, K O$.

En faisant bouillir un léger excès d'alcool phénique avec de l'eau de baryte, et évaporant la dissolution dans le vide sec à la température ordinaire, il se forme une croûte cristalline; c'est une combinaison qui peut se représenter par la formule : $C^{24} H^{10} O, Ba O + 2 Aq$.

5899. *Acide sulfophénique.* En versant de l'acide sulfurique ordinaire sur de l'alcool phénique, ces deux corps se mêlent en toutes proportions et la température du mélange s'élève un peu. Si l'on ajoute une suffisante quantité d'acide sulfurique, après vingt-quatre heures de contact, l'eau versée dans le mélange n'en précipite rien.

En saturant cette dissolution par le carbonate de baryte à l'aide de l'ébullition, filtrant et évaporant, on obtient une matière cristalline que l'on purifie en la dissolvant dans l'alcool bouillant. En décomposant ce sel par la quantité

d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter la baryte, séparant le précipité par filtration, et évaporant la liqueur dans le vide, on obtient l'acide sulfophénique à l'état sirupeux.

La formule du sulfophénate de baryte, séché à 100°, est

$$(S\,O^3,\ C^{24}\,H^{10}\,O,\ H^2\,O) + (S\,O^3,\ Ba\,O).$$

Celle du même sel cristallisé est

$$(S\,O^3,\ C^{24}\,H^{10}\,O,\ H^2\,O) + (S\,O^3,\ Ba\,O) + 3\,Aq.$$

Le sulfophénate de baryte sec donne par la distillation de l'alcool phénique véritable, coagulant l'albumine et formant une combinaison cristalline avec la potasse.

Le sulfophénate d'ammoniaque est un sel cristallisé en petites paillettes. On l'obtient en saturant l'acide sulfophénique par l'ammoniaque.

Ce sel est représenté par la formule

$$S\,O^3,\ C^{24}\,H^{10}\,O,\ H^2\,O + S\,O^3,\ Az^2\,H^6,\ H^2\,O.$$

En faisant bouillir ce sel avec de l'acide nitrique, il se forme de l'acide picrique. En effet, si à 1 atome de sulfophénate d'ammoniaque on ajoute 3 atomes d'acide nitrique, il se forme 1 atome d'acide picrique, 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome d'ammoniaque et 3 atomes d'eau. C'est ce que fait voir la formule suivante :

$$S\,O^3,\ C^{24}\,H^{10}\,O,\ H^2\,O + S\,O^3,\ Az^2\,H^8\,O + 3\,Az^2\,O^5.$$
$$= C^{24}\,H^4\,Az^6\,O^{13},\ H^2\,O + 2\,S\,O^3 + Az^2\,H^8\,O + 3\,H^2\,O.$$

5900. *Acide chlorophénisique.* Pour préparer cet acide, on fait passer un courant de chlore dans l'huile qui bout de 170 à 190°. On pourrait continuer l'action de ce gaz jusqu'à ce qu'on vît l'huile se solidifier ; mais il vaut mieux, après un jour ou deux, suivant la masse sur laquelle on opère, et suivant la vitesse du courant de chlore, distiller l'huile. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique. On

rejette les premières et les dernières portions de l'huile qui distille. Dans la cornue il reste un abondant dépôt de charbon. On fait ensuite passer du chlore dans l'huile distillée, jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse pâteuse cristalline. On met celle-ci sur du papier joseph afin d'absorber l'huile adhérente, et l'on comprime les cristaux.

L'acide chlorophénisique, ainsi préparé, n'est pas pur, il renferme ordinairement un peu d'huile ainsi qu'une substance cristalline particulière. Pour séparer ces matières, on y verse de l'ammoniaque et de l'eau, on porte le tout à l'ébullition et l'on filtre; le chlorophénisate d'ammoniaque, peu soluble, cristallise par le refroidissement. On le redissout dans l'eau pure, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique; il se forme alors un volumineux précipité, qu'il suffit de laver et de distiller, pour avoir l'acide chlorophénisique parfaitement blanc et pur.

Ce composé est à peine soluble dans l'eau; il est doué d'une odeur très pénétrante, tenace et caractéristique. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise, tant par voie de dissolution que par sublimation, en aiguilles longues, soyeuses et de la plus grande finesse. Il fond à 44°, bout vers 250, et distille sans altération.

L'acide nitrique bouillant le convertit en une substance jaune cristallisée en paillettes.

L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à chaud; par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse composée d'aiguilles.

Le chlorophénisate d'ammoniaque possède une réaction légèrement alcaline; il est cristallisé en aiguilles.

Ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune serin; avec le chlorure de calcium un précipité blanc gélatineux : celui-ci ne se forme pas si les dissolutions sont étendues; le chlorure de baryum se comporte de la même manière. Si les deux dissolutions sont concentrées et

bouillantes, on obtient du chlorophénisate de baryte cristallisé en longues aiguilles. Le chlorure de mercure donne un précipité légèrement jaune, l'acétate de nickel un précipité lie de vin, soluble dans l'alcool. Avec les sels de cuivre, on obtient un précipité rouge brun; ce précipité est soluble dans l'alcool bouillant, qui se colore en brun; par le refroidissement, on obtient des aiguilles brunes et brillantes qui sont des prismes obliques à base rectangulaire.

La composition de l'acide anhydre, tel qu'il existe dans les sels de baryte et d'argent est la suivante :

C^{24}........	917,2	38,68
H^{4}........	25,0	1,05
Cl^{6}........	1329,0	56,05
O.........	100,0	4,22
	2371,2	100,00

L'acide cristallisé retient un atome d'eau. Sa composition est donc exprimée par

$$C^{24}H^{6}Cl^{6}O^{2} = C^{24}H^{4}Cl^{6}O + H^{2}O.$$

Ces formules font voir que l'alcool phénique, en se changeant en acide chlorophénisique, a changé 6 atomes d'hydrogène contre 6 atomes de chlore.

$$(C^{24}H^{10}O, H^{2}O) + Cl^{12} = (C^{24}H^{4}Cl^{6}O, H^{2}O) + Cl^{6}H^{6}.$$

Acide chlorophénésique. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans l'alcool phénique, ce composé se forme en premier lieu; sous l'influence prolongée du chlore, il se change en acide chlorophénisique avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il renferme :

C^{24}.........	917	44,7
H^{8}.........	50	2,5
Cl^{4}.........	885	43,1
O^{2}..........	200	9,7
	2052	100,0

Il dérive donc, comme le précédent, de l'alcool phénique par substitution.

Acide bromophénisique. Pour préparer cet acide, on verse peu à peu du brôme sur de l'alcool phénique, la température s'élève beaucoup et elle est accompagnée d'un grand dégagement d'acide brômhydrique; on ajoute du brôme tant qu'il y a effervescence, et vers la fin on chauffe légèrement. Par le refroidissement, on obtient une masse brune que l'on purifie de la même manière que l'acide chlorophénisique.

Cet acide à l'état de pureté est incolore; il possède une odeur semblable à celle de l'acide chloré correspondant. Il cristallise soit par fusion, soit par dissolution ou sublimation, en aiguilles déliées. Il distille sans altération. Sa solubilité dans l'alcool et l'éther est un peu moindre que celle de l'acide chloré. Il produit dans les dissolutions salines des précipités analogues à ceux que forme l'acide précédent. L'acide cristallisé renferme :

C^{24}.........	917,2	22,40
H^{6}.........	37,5	0,91
Br^{6}.........	2934,0	71,76
O^{2}.........	200,0	4,93
	4088,7	100,00

La formule de l'acide anhydre est donc : $C^{24} H^{4} Br^{6} O$.

5901. *Acide nitrophénésique.* Pour préparer cet acide, on emploie l'huile de houille dont le point d'ébullition peut varier de 170° à 190°. On la verse dans une grande capsule de porcelaine, et l'on y ajoute peu à peu de l'acide nitrique ordinaire, environ 12 parties d'acide pour 10 d'huile. La matière s'épaissit et s'échauffe peu à peu. Si l'on a soin d'ajouter l'acide nitrique dès que le boursoufflement a cessé, il est inutile de chauffer la capsule vers la fin de l'opération. Lorsque celle-ci est ter-

minée, on verse un peu d'eau sur la matière brun-rougeâtre qui s'est formée, afin d'enlever l'acide nitrique en excès; puis on y ajoute de l'ammoniaque et de l'eau. On porte le tout à l'ébullition, et l'on jette la liqueur sur un grand filtre, afin qu'elle passe rapidement. Il se sépare une matière résinoïde que l'on met à part. Par le refroidissement, la liqueur ammoniacale laisse déposer une matière solide brune qui possède à peine l'apparence cristalline. Ce dépôt étant redissous dans l'eau bouillante, donne un sel cristallisé en aiguilles fines et qui sont encore très impures. A la cinquième ou sixième cristallisation, on obtient un produit tout à fait pur. En opérant sur 400 à 500 grammes et laissant cristalliser la matière dans un vase de 2 pieds de haut environ, on obtient des aiguilles de 1 pied 1/2 de longueur et qui sont plus fines que des cheveux.

En décomposant le sel ammoniacal, ainsi purifié, par un acide, on obtient l'acide nitrophénésique.

A l'état de pureté, ce corps possède les propriétés suivantes :

Sa couleur est blonde; en lames minces, il est presque incolore. Son odeur est nulle, sa saveur peu prononcée d'abord, devient ensuite très amère. Il cristallise en prismes droits à base rectangulaire. Il entre en fusion vers 104°, et par le refroidissement il cristallise en une masse fibro-lamellaire.

En opérant sur quelques décigrammes, on peut le distiller sans le décomposer; mais si on le chauffe brusquement dans un petit tube, il détonne légèrement en produisant une flamme rouge accompagnée d'une fumée noire, et en laissant un abondant résidu de charbon.

Il est presque insoluble dans l'eau froide et un peu soluble dans l'eau bouillante. L'éther et l'alcool le dissolvent très bien; ce dernier en dissout à chaud à peu près le quart de son poids. L'acide chlorhydrique bouillant le

dissout un peu et le laisse cristalliser par le refroidissement sous forme de feuilles de fougères.

Le chlore ne paraît pas l'attaquer, même à l'aide de la chaleur.

Le brôme le décompose en donnant naissance à un nouvel acide dérivé par substitution.

L'acide nitrique bouillant le décompose rapidement en produisant de l'acide picrique.

En présence de l'hydrogène naissant, obtenu par l'acide sulfurique et le zinc, il se dissout peu à peu, et la liqueur devient rose. En y versant un excès d'ammoniaque, elle passe au vert sans donner de précipité.

Sous l'influence de la baryte et du sulfate de protoxide de fer, il donne un sel rouge, probablement formé d'un corps analogue à l'acide nitrohématique.

L'acide cristallisé renferme :

C^{24}.........	917,2	39,53
H^{8}.........	50,0	2,15
Az^{4}.........	354,1	15,20
O^{10}.........	1000,0	43,12
	2321,3	100,00

Cette composition peut se représenter par la formule suivante :

$$C^{24}H^{6}Az^{4}O^{9} + H^{2}O$$

ou par $C^{24}H^{6}O + H^{2}O$.
$2(Az^{2}O^{4})$

D'où l'on voit que l'alcool phénique en se transformant en acide nitrophénésique, a changé deux équivalents d'hydrogène contre deux équivalents d'acide hypoazotique.

Nitrophénésates. Ils sont jaunes ou orangés ; presque tous solubles dans l'eau et cristallisables. Leurs dissolutions colorent fortement les tissus en jaune. Ils détonnent à une température qui est de quelques degrés au dessous du point de fusion du plomb. Chauffés en vases clos, ils se

décomposent en dégageant de la lumière. Les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique, en séparent l'acide nitrophénésique. On les prépare directement. Celui de plomb peut s'obtenir par double décomposition.

3902. *Acide nitrophénisique* (*picrique*). On connaît depuis longtemps sous le nom d'*amer de Welter*, d'*acide amer*, d'*acide carbazotique*, d'*acide nitro-picrique*, d'*acide picrique* un composé qui appartient bien clairement à cette série, c'est l'acide nitrophénisique.

Cet acide se forme toutes les fois qu'on fait agir l'acide nitrique en grand excès sur la laine, la soie et en général sur les matières animales. L'action du même acide sur l'indigo en produit beaucoup. Mais il n'est pas nécessaire qu'on agisse sur une matière azotée, car la salicine en produit beaucoup et de très pur. Il en est de même de la coumarine.

J'ai fait connaître la composition de cet acide, mais c'est à M. Laurent qu'appartient l'honneur d'avoir découvert sa véritable formule rationnelle.

Cette découverte est très importante; car la grande stabilité de l'acide picrique le rend capable de se produire dans beaucoup d'occasions, et il était essentiel de pouvoir démêler en tout cas son origine.

La salicine et l'alcool phénique donnent ce composé en si grande abondance, que l'on renoncera à l'avenir à le préparer avec l'indigo, comme on le prescrivait autrefois.

Pour l'obtenir, on peut réunir toutes les eaux mères de la préparation du nitrophénésate d'ammoniaque, et les décomposer par l'acide nitrique. On réunit le précipité qui se forme aux matières résineuses qui prennent naissance dans la production de l'acide nitrophénésique, puis on y verse de l'acide nitrique ordinaire, et l'on porte le tout à l'ébullition.

Pour purifier l'acide picrique qui s'est formé, on le convertit en sel ammoniacal qu'on fait dissoudre dans

l'alcool bouillant. Par le refroidissement, on obtient de belles aiguilles de nitrophénisate d'ammoniaque. On décompose ensuite celui-ci par l'acide nitrique pour avoir l'acide picrique.

Pour l'obtenir au moyen de la salcine, il suffit de faire bouillir une centaine de grammes de cette substance avec de l'acide nitrique du commerce. Du jour au lendemain, l'acide picrique cristallise en belles lames incolores de plusieurs centimètres de longueur.

Préparé au moyen de l'alcool phénique, l'acide picrique se présente sous la forme de lamelles rectangulaires très allongées, et dont les deux petits côtés sont remplacés par quatre autres lignes, lorsqu'il cristallise dans l'eau. Dans l'alcool et dans l'éther il cristallise en larges lames qui ont la même forme que les précédentes. Par une évaporation lente, on obtient des cristaux d'une netteté parfaite et de 1 pouce de longueur. Ce sont des prismes droits à six pans; les bases sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe.

Sa saveur est très amère. Il rougit la couleur du tournesol. Soumis à l'action du feu, il fond, puis se volatilise en partie, à moins qu'il ne soit brusquement exposé à une forte chaleur, car alors il s'enflamme et laisse, après avoir brûlé avec une flamme jaune, un résidu charbonneux. Il peut être fondu avec de l'iode ou dans une atmosphère de chlore sans éprouver d'altération. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur sans le décomposer. Il n'est pas altéré non plus par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, ou l'eau régale soit à froid, soit à chaud. Bouilli avec une dissolution alcaline concentrée, il est au contraire facilement décomposé, laisse dégager de l'ammoniaque, et produit un sel d'une couleur rouge intense qui présente de la ressemblance avec le croconate de potasse.

Il se décompose aussi lorsqu'après l'avoir mêlé intime-

ment avec du sulfate de protoxyde de fer, on fait digérer le tout avec de l'eau et de l'hydrate de baryte. Le fer se peroxyde aux dépens d'une partie de l'oxygène de l'acide picrique, qui donne d'ailleurs naissance à un acide nouveau. Cet acide, que M. Liebig a nommé nitro-hématique, entre en combinaison avec la baryte, et produit un sel soluble qui colore la liqueur en rouge de sang.

Nitrophénisates (*Picrates*). L'acide picrique donne des sels pour la plupart jaunes et cristallisables. Chauffés rapidement, les picrates, surtout ceux qui ont pour base un alcali, font explosion avec une violence extrême. Le picrate de plomb détonne par le choc. Ceux d'argent et de mercure brûlent avec bruissement et en répandant une vive lumière; mais la détonation qu'ils produisent est beaucoup moins forte que celle qui accompagne la combustion des sels précédents.

Picrate de potasse. Ce sel cristallise en prismes droits à base rhombe, dont les angles sont de 110,40 et de 69,10; ce sel est anhydre et renferme des équivalents égaux d'acide et de base, savoir :

Acide...........	2773	82,49
Potasse.........	590	17,51
	3363	100,00

Picrate de soude. Ce sel cristallise en aiguilles d'un jaune clair, soyeuses, qui se dissolvent dans 20 à 24 parties d'eau à 15°.

Picrate de baryte. Il cristallise en prisme oblique à base rectangulaire. Ce sel renferme 6 atomes d'eau, il en perd 4 dans le vide sec, et les 2 autres à une température de 150°. La composition de ces sels est donc exprimée par les formules :

Le sel anhydre.......... $C^{24}H^4Az^6O^{13}, BaO$.
Le sel desséché dans le vide. $C^{24}H^4Az^6O^{13}, BaO + 2Aq$.
Le sel cristallisé......... $C^{24}H^4Az^6O^{13}, BaO + 6Aq$.

Picrate d'argent. Ce sel retient 1 atome d'eau. Sa composition est exprimée en centièmes par :

Acide..........	2773	63,83
Oxyde d'argent...	1451	33,69
Eau............	112	4,48
	4336	100,00

Picrate de plomb sesquibasique. En versant du picrate d'ammoniaque bouillant dans une dissolution étendue et bouillante d'acétate de plomb, on obtient un mélange de deux sels : l'un jaune foncé, en petits cristaux, qui se dépose le premier; et l'autre, jaune clair, brillant, cristallisé en lamelles allongées, et qui se dépose plus tard. On peut encore séparer ce dernier par l'agitation avec de l'eau et par la décantation. Sa forme est celle d'un prisme oblique à base rectangulaire; il détonne par le choc.

Ce sel est composé ainsi qu'il suit en centièmes :

2 at. d'acide............	5546	55,10
3 at. d'oxide de plomb....	4182	41,56
3 at. d'eau.............	337	3,34
	10065	100,00

Picrate de plomb bibasique. C'est le sel jaune foncé qui est mêlé avec le précédent. Examiné au microscope, il présente de petites tables qui sont des rhombes ou des parallélogrammes obliquangles. Il détonne beaucoup plus fortement que le précédent par le choc. Il est composé de :

1 at. d'acide..............	2773	49,0
2 at. d'oxyde de plomb.....	2788	49,1
1 at. d'eau...............	112	1,9
	5673	100,0

Picrate de plomb à cinq atomes de base. Ce sel s'obtient en versant du picrate d'ammoniaque avec excès de

base dans une dissolution bouillante et étendue d'acétate de plomb. Il est pulvérulent, jaune foncé, semblable au précédent. Il renferme :

1 at. d'acide	2773	28,5
5 at. d'oxyde de plomb	6970	71,5
	9743	100,0

5903. En résumé, le phenyle donne donc la série suivante :

Alcool phénique	$C^{24} H^{10} O + H^2 O.$
Phénylate de potasse	$C^{24} H^{10} O + K O.$
Acide chlorophénésique	$C^{24} \begin{matrix} H^6 \\ Cl^4 \end{matrix} O + H^2 O.$
Acide chlorophénisique	$C^{24} \begin{matrix} H^4 \\ Cl^6 \end{matrix} O + H^2 O.$
Acide bromophénisique	$C^{24} \begin{matrix} H^4 \\ Br^6 \end{matrix} O + H^2 O.$
Acide nitrophénésique	$C^{24} \begin{matrix} H^6 \\ 2(Az^2 O^4) \end{matrix} O + H^2 O.$
Acide nitrophénisique	$C^{24} \begin{matrix} H^4 \\ 3(Az^2 O^4) \end{matrix} O + H^2 O.$
Acide sulfophénique	$C^{24} H^{10} O + H^2 O + 2 S O^3.$

Maintenant, on peut se demander d'où dérive l'hydrate de phényle lui-même. Nous avons vu, au commencement de cet article, que ce composé était l'un des produits de la distillation du goudron de houille; mais cette réaction est fort obscure, et ne nous éclaire en rien sur sa formation.

Les expériences récentes de M. Gerhardt établissent, au contraire, une relation simple entre la série du phényle et celle du salycile. En effet, si l'on suppose que l'acide salycilique perde 2 équivalents d'acide carbonique sous l'influence simultanée de la chaleur et d'une base, il restera de l'hydrate de phényle :

$$C^{28} H^{12} O^6 - 2(C^2 O^2) = C^{24} H^{12} O^2 = C^{24} H^{10} O + H^2 O.$$

CHAPITRE IV.

Nous allons étudier dans ce chapitre une série de composés nombreux que la nature nous offre tout formés, ou qui prennent naissance sous l'influence de réactions chimiques bien déterminées, et dont on peut regarder l'aldehyde comme le type. C'est ici que nous placerons l'huile d'amandes amères dont nous avons déjà parlé. A côté de ce produit remarquable figureront les essences de cannelle et de cumin, qui présentent avec lui de si frappantes analogies, ainsi que quelques autres composés dont l'étude acquiert tous les jours un nouvel intérêt.

ESSENCE DE CUMIN.

Cahours et Gerhardt, *Ann. de chim. et de physsique*, 3[me] série, t. 1, p. 60.

5904. L'essence de cumin que l'on rencontre dans le commerce s'extrait de la graine de cumin (*Cuminum cymimum*) par une simple distillation avec de l'eau. Elle s'obtient ainsi en quantité assez abondante, et présente une odeur de cumin fort désagréable; sa saveur est extrêmement âcre, comme celle de toutes les huiles essentielles, et irrite vivement le palais. Elle possède, ordinairement, une teinte jaune qui est d'autant plus foncée que l'essence a séjourné plus longtemps au contact de l'air. Cette coloration est due à la présence d'une résine qui se forme par l'action de l'oxygène sur l'un des principes de l'essence.

L'action de l'air détermine également dans l'essence la formation d'un acide particulier que nous décrirons plus bas; aussi, rougit-elle toujours un peu le tournesol.

Son point d'ébullition n'est pas constant; elle com-

mence à bouillir vers 170°; mais le thermomètre monte rapidement jusqu'au dessus de 230°. Ce n'est donc pas un produit homogène. Pour s'en convaincre, il suffit d'analyser les produits de la distillation obtenus à différentes températures.

En effet, si l'on fait fondre un peu de potasse caustique dans une cornue, dont la tubulure, traversée par un petit tube effilé, livre passage au liquide, chaque goutte d'essence qu'on y fera tomber se solidifiera en rencontrant l'alcali, en même temps qu'une huile incolore, d'une odeur citronée, viendra se condenser dans le récipient adapté à la cornue.

Cette huile, qui ne renferme que du carbone et de l'hydrogène, préexiste dans l'essence; on en obtient plus ou moins, suivant qu'on soumet à ce traitement les premières portions ou les portions moyennes de la distillation de l'essence; les dernières n'en fournissent pas.

L'huile oxygénée que la potasse a convertie en acide cuminique, forme le point de départ d'une série de composés fort intéressants, et présente une grande analogie avec l'essence d'amandes amères; c'est le *cuminol.*

Quant à l'hydrogène carboné qui l'accompagne, et qui forme environ le tiers du poids de l'essence, c'est le *cymène,* dont nous avons déjà parlé (p. 56).

L'huile essentielle de cumin préexiste dans la graine de ce nom, et surtout dans le péricarpe.

Cuminol.

5905. Pour se procurer ce corps à l'état de pureté parfaite, on distille l'essence de cumin dans un bain d'huile chauffé à 200°. Le cymène, bouillant déjà à 165°, passe en totalité dans le récipient, en entraînant une grande partie du cuminol, qu'il est impossible d'en séparer complétement par une nouvelle distillation. Le résidu ne renferme que du cuminol, si l'opération a été bien conduite et que

la température ait été maintenue pendant tout le temps au degré indiqué. On le distille rapidement dans un courant d'acide carbonique, et l'on recueille le produit dans un flacon qui bouche bien. L'altérabilité du cuminol rend ces précautions indispensables.

Le produit, séché sur du chlorure de calcium, et brûlé avec l'oxyde de cuivre, donne les résultats suivants:

C^{40}........	1500	81,08
H^{24}........	150	8,11
O^{2}........	200	10,81
	1850	100,00

Si pour contrôler cette composition, on prend la densité de la vapeur du cuminol, on trouve qu'elle est $=5,24$. Le calcul donnerait 5,09. Le nombre trouvé par l'expérience est un peu trop fort, mais cela provient évidemment de ce que la substance s'altère un peu à une température élevée.

Le cuminol est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'une odeur de cumin très forte et persistante, d'une saveur âcre et brûlante. Il tache le papier comme toutes les huiles essentielles. Son point d'ébullition est à 220°.

A l'abri de l'air, il distille sans altération, surtout si l'on opère rapidement; mais lorsqu'on le maintient longtemps en ébullition au contact de l'air, il se colore en se résinifiant en partie; en même temps, il devient acide.

Il attire l'oxygène déjà à la température ordinaire et s'acidifie particulièrement en présence de l'humidité.

La transformation du cuminol en *acide cuminique*, est bien plus rapide, lorsqu'on fait intervenir en même temps une base avec laquelle cet acide puisse se combiner. Ainsi, en faisant bouillir le cuminol avec une dissolution de potasse, ou mieux encore, en le faisant tomber goutte à goutte sur de la potasse en fusion, on le convertit instantanément en cuminate de potasse. La forma-

tion de ce corps est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Un mélange de bi-chrômate de potasse et d'acide sulfurique concentré transforme également le cuminol en acide cuminique.

Le chlore humide agit de même ; lorsqu'il est sec, il donne naissance à un produit dérivé par substitution du même type, et qui peut également se changer en acide cuminique par l'action de l'eau. Le brôme se comporte avec le cuminol de la même manière que le chlore.

Enfin, l'acide nitrique se comporte d'une manière variable, suivant son degré de concentration et suivant la température à laquelle on opère. Ainsi, lorsqu'on emploie de l'acide fumant, qu'on n'y ajoute que par gouttes en évitant tout échauffement et en attendant chaque fois que la coloration brune du mélange ait disparu, il se produit au bout de quelque temps, le mélange étant abandonné à lui-même, des cristaux d'acide cuminique parfaitement blancs. En opérant, au contraire, à chaud, même avec un acide de moindre concentration, on obtient une grande quantité de résine, ainsi qu'un acide particulier, qui paraît analogue à l'acide nitro-benzoïque.

L'acide sulfurique concentré lui communique une teinte rouge foncé ; l'eau ajoutée au mélange en sépare une masse visqueuse et de couleur sale. En employant de l'acide de Nordhausen et en évitant toute élévation de température, on ne peut parvenir à préparer un acide vinique du genre de celui que M. Mitscherlich a obtenu avec l'essence d'amandes amères. Le cuminol se dissout parfaitement, mais l'eau sépare du mélange une masse brune et goudronneuse.

L'ammoniaque sèche, mise en contact avec le cuminol, pendant un certain temps, donne naissance à un corps blanc qui n'a pas encore été suffisamment examiné.

Enfin, le cuminol, sous l'influence du cyanure de potas-

sium et de la potasse en dissolution dans l'alcool, donne un produit qui est probablement analogue à la benzoïne.

Acide cuminique.

5906. La meilleure manière de le préparer consiste à faire fondre de la potasse dans une cornue, à la tubulure de laquelle se trouve adapté un petit tube effilé. Quand l'alcali est en fusion, on y fait tomber, goutte à goutte, l'essence de cumin. Celle-ci se solidifie immédiatement; chaque goutte, en rencontrant la potasse, rougit et blanchit bientôt après, si l'essence est pure. Le cymène n'est pas attaqué et distille.

Cette transformation du cuminol est si rapide, que l'on peut facilement préparer un kilogramme d'acide cuminique en moins d'une heure, surtout, si on ne tient pas à recueillir le cymène; car alors on peut sans inconvénient faire l'opération dans une capsule, ce qui l'abrège considérablement. Toute l'essence étant décomposée, on dissout la masse dans l'eau, et l'on enlève avec une pipette la petite quantité de cymène qui n'est pas volatilisée et qui surnage le liquide. Ensuite on y ajoute un léger excès d'acide nitrique faible qui précipite tout l'acide cuminique à l'état de flocons blancs ou jaunâtres, suivant la pureté de l'essence employée. On jette le précipité sur un filtre, et, après l'avoir convenablement lavé, on le chauffe dans une capsule. De cette manière, l'acide entre en fusion et se débarrasse de presque toute l'eau qui y adhère; par le refroidissement, il se prend en masse, et l'eau peut facilement en être décantée. Si l'on n'a pas employé de cuminol pur, le produit contient toujours un peu de résine; pour le purifier alors, on n'a qu'à le distiller et à le faire cristalliser dans l'alcool.

L'acide cuminique se présente sous la forme de tables prismatiques. Sa saveur est franchement acide, son odeur, quoique faible, rappelle celle des punaises.

Il entre en fusion à 92°; il surnage l'eau bouillante sous la forme d'une huile incolore, qui se concrète par le refroidissement; son point d'ébullition est au dessous de 250°, mais l'acide se volatilise bien avant cette température lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Sa vapeur est acide et suffocante.

Il se sublime facilement et sans altération, en donnant des aiguilles, qui ont souvent plus d'un pouce de long, si l'opération est conduite avec lenteur.

L'acide sublimé et l'acide cristallisé dans l'alcool présentent la même composition. Il renferme :

C^{40}............	1500,0	73,17
H^{24}............	150,0	7,32
O^{4}............	400,0	19,51
	2050,0	100,00

En comparant la composition de l'acide cuminique avec celle du cuminol, on voit que par l'action de la potasse hydratée sur le cuminol, l'eau est décomposée, son oxygène s'unissant aux éléments du cuminol, tandis que son hydrogène est mis en liberté :

$$C^{40}H^{24}O^{2} + H^{4}O^{2} = C^{40}H^{24}O^{4} + H^{4}.$$

L'acide cuminique est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout une petite quantité, qui se précipite par le refroidissement. Il se dissout mieux dans l'eau acidulée, de sorte que, dans sa préparation, il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès d'acide nitrique.

L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité, et l'abandonnent par l'évaporation sous forme cristallisée.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans se colorer. Cette réaction peut même servir à reconnaître si l'acide cuminique est pur. A l'état brut, tel qu'on l'obtient par la distillation, il retient toujours une petite quantité d'une

matière huileuse, qui rougit par l'acide sulfurique concentré, de sorte qu'il est facile d'en reconnaître la présence.

L'acide nitrique fumant et en ébullition attaque l'acide cuminique ; il se produit probablement un acide azoté analogue à l'acide nitrobenzoïque.

Soumis à la distillation sèche, avec un excès de baryte caustique, l'acide cuminique se décompose en acide carbonique, qui demeure en combinaison avec la base, et en un hydrogène carboné auquel MM. Gerhardt et Cahours ont donné le nom de *cumène*.

Cuminates. L'acide cuminique est un acide assez puissant; il est aussi énergique que l'acide benzoïque.

Sa solution décompose les carbonates.

Avec les oxydes métalliques, il produit des sels bien caractérisés qu'on obtient, soit directement, soit par double décomposition.

Le cuminate de baryte s'obtient en paillettes nacrées d'une blancheur éclatante en décomposant le carbonate de baryte par une dissolution d'acide cuminique. Si l'on opère à chaud avec une dissolution concentrée, le sel se précipite immédiatement en traversant le filtre en cristaux chatoyants. Il est composé de :

C^{40}....	1500,0	51,82
H^{22}....	137,5	4,75
Ba	856,8	29,61
O^4	400,0	13,82
	2894,3	100,00

Le cuminate de baryte possède une saveur fort amère. Il se dissout facilement dans l'alcool.

En ajoutant du nitrate d'argent à une dissolution de cuminate d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc,

cailleboté, qui noircit rapidement à la lumière : c'est le cuminate d'argent. Il est composé de

C^{40}....	1500,0	44,36
H^{22}....	137,5	4,05
Ag....	1351,6	39,88
O^4....	400,0	11,71
	3389,1	100,00

Lorsqu'on soumet le cuminate d'argent à la distillation sèche, il se décompose en acide cuminique, acide carbonique, protocarbure d'argent et charbon ; aucun gaz inflammable ne se produit dans cette réaction.

Tout l'hydrogène du sel d'argent se retrouve dans l'acide cuminique qui distille. Or, ce dernier contenant 12 équivalents d'hydrogène, tandis que le cuminate d'argent n'en renferme que 11, il est évident que 12 équivalents de cuminate d'argent ne pourront donner que 11 équivalents d'acide cuminique. L'excès d'oxygène se dégage sous forme d'acide carbonique, et le charbon excédant reste, soit à l'état de proto-carbure d'argent, soit à l'état libre. L'équation suivante rend parfaitement compte de cette réaction :

12 équivalents de cuminate d'argent

$$12\left(\begin{matrix}C^{40}\,H^{22}\,O^4\\ Ag\end{matrix}\right) = C^{480}\,H^{264}\,Ag^{12}\,O^{48}$$

Donnent

11 équivalents d'acide cuminique............ $11\,(C^{40}H^{24}O^4) = C^{440}\,H^{264}\quad O^{44}$

2 équivalents d'acide carbonique............... $2\,(C^2O^2) = C^4\quad O^4$

12 équivalents de proto-carbure d'argent.......... $12\,(C^2Ag) = C^{24}\quad Ag^{12}$

6 équivalents de carbone... $6\,(C^2) = C^{12}$

$$C^{480}\,H^{264}\,Ag^{12}\,O^{48}$$

Les produits que l'on recueille se trouvent sensiblement

dans les rapports ci-dessus indiqués. On ne saurait trop recommander aux chimistes l'étude des réactions de cette nature. Elles peuvent certainement nous apprendre quelle est la véritable constitution des molécules des corps. Il ne serait pas impossible que la véritable molécule de cuminate d'argent fût formée de douze atomes au moins du cuminate admis par les chimistes.

Cuminate de potasse. C'est un sel déliquescent, qui ne s'obtient pas sous forme régulière.

Cuminate d'ammoniaque. Préparé directement par l'acide cuminique et l'ammoniaque caustique, il se présente sous forme de houpes déliées, qui se ternissent à l'air en perdant probablement de l'ammoniaque et en se transformant en sel acide.

6907. *Ether cuminique.* Pour préparer ce corps, on sature par du gaz hydro-chlorique sec une dissolution d'acide cuminique dans l'alcool anhydre. Dès que le gaz n'est plus absorbé, on chauffe le liquide au bain-marie, pour en chasser l'éther hydrochlorique ainsi que l'alcool en excès. Ensuite on distille le résidu à feu nu, et, après avoir lavé le produit avec du carbonate de soude, on le rectifie sur du massicot.

Ainsi préparé, l'éther cuminique se présente sous forme d'un liquide incolore, plus léger que l'eau, et d'une odeur fort agréable de pommes de reinette.

Il bout à 240°; sa vapeur s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleuâtre.

Il est insoluble dans l'eau, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec une dissolution aqueuse de potasse, il régénère de l'alcool et de l'acide cuminique.

Il est composé de

C^{48}....	1800,0	75,00
H^{32}....	200,0	8,33
O^{4}....	400,0	16,67
	2400,0	100,00

Formule qui se représente d'une manière rationelle par

$$C^{40} H^{22} O^{3}, C^{8} H^{10} O.$$

La densité de la vapeur de l'éther cuminique comparée à celle de l'air = 6.65. Le calcul donnerait 6.58. L'éther cuminique présente donc le même mode de condensation que l'éther benzoïque avec lequel on le confondrait facilement; son indice de réfraction est 1.504 et celui de ce dernier éther 1.511.

3908. *Potassio-cuminol.* Lorsqu'on place dans du cuminol un morceau de potasse caustique bien sèche, de manière à le couvrir entièrement de liquide, et qu'on chauffe doucement sans faire bouillir, il se produit autour du fragment de potasse une végétation d'un aspect gélatineux et qui grossit à vue d'œil. Cette espèce de chouflleur se détache facilement du noyau de potasse que le liquide n'a pas atteint. Exprimé entre des doubles de papier joseph et dissous dans l'eau, ce nouveau produit se décompose en cuminol qui surnage et en potasse qui reste en dissolution. Cependant, celle-ci se trouve contenir, en même temps, une grande quantité d'acide cuminique que les acides précipitent à l'état de flocons blancs et cristallins.

Cette production d'acide cuminique s'explique par l'action de la potasse sur le cuminol, qui forme d'abord un corps doué de la composition

$$\begin{matrix} C^{40} H^{22} O^{2} \\ K \end{matrix}$$

celui-ci est analogue au salicylure de potassium, et s'oxyde à l'air, en se transformant en cuminate de potasse :

$$\begin{matrix} C^{40} H^{22} O^{4} \\ K \end{matrix}$$

Le potassium agit peu sur le cuminol, à froid ; toutefois, il se ternit, et l'on voit de très petites bulles de gaz s'é-

chapper du sein du liquide. Mais dès qu'on vient à chauffer légèrement celui-ci, une réaction violente se manifeste, avec dégagement abondant d'hydrogène; le liquide s'enflamme même, si l'on a pas soin d'opérer dans un ballon à long col. Lorsque le potassium se trouve en léger excès, par rapport au cuminol, celui-ci se solidifie tout entier, en donnant une masse gélatineuse que l'eau décompose en cuminol et en potasse. L'air la convertit en cuminate de potasse assez rapidement.

L'existence du *potassio-cuminol*

$$\begin{matrix} C^{40}\,H^{22}\,O^2 \\ K \end{matrix}$$

étant établie, on doit admettre deux périodes distinctes dans la formation de l'acide cuminique, par l'action de la potasse sur le cuminol. Dans la première, on a

$$C^{40}\,H^{24}\,O^2 + KO,\,H^2\,O = \begin{matrix} C^{40}\,H^{22}\,O^2 \\ K \end{matrix} + H^4\,O^2.$$

Dans la deuxième période, on trouve

$$\begin{matrix} C^{40}\,H^{22}\,O^2 \\ K \end{matrix} + H^4\,O^2 = \begin{matrix} C^{40}\,H^{22}\,O^4 \\ K \end{matrix} + H^4.$$

5909. *Chloro-cuminol.* Lorsqu'on fait passer à la lumière diffuse du chlore sec dans du cuminol également sec, le gaz est absorbé en même temps qu'il se dégage de l'acide hydrochlorique. Le liquide se colore d'abord en rouge en s'échauffant, puis perd peu à peu cette teinte.

En chassant ensuite, par un courant d'acide carbonique sec l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique dissous dans ce produit, on obtient un liquide jaunâtre, plus pesant que l'eau, et d'une odeur très forte.

Récemment préparé, il est presque incolore, mais il rougit peu à peu en se troublant légèrement et en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide hydrochlorique.

Il renferme :

C^{40}....	1500,0	65,79
H^{22}....	137,5	6,03
Cl^2....	442,6	19,41
O^2	200,0	8,77
	2280,1	100,00

Sous l'influence du chlore sec et à la lumière diffuse, le cuminol perd donc 1 équivalent d'hydrogène et gagne 1 équivalent de chlore ; au soleil, cette décomposition ne s'arrête pas là.

Lorsqu'on fait bouillir quelques instants le chloro-cuminol avec une lessive de potasse, il se dissout entièrement, et donne du cuminate de potasse, mêlé de chlorure de potassium, selon l'équation suivante :

$$C^{40}\,\frac{H^{22}}{Cl^2}\,O^2 + H^4\,O^2 = C^{40}\,H^{24}\,O^4 + H^2\,Cl^2.$$

L'eau elle-même effectue déjà cette décomposition, seulement avec plus de lenteur.

Malgré la facilité avec laquelle le chloro-cuminol s'acidifie, on n'a pu obtenir la production de l'éther cuminique à l'aide du chloro-cuminol et de l'alcool anhydre. On ne réussit pas mieux en faisant agir de l'ammoniaque sèche sur du chloro-cuminol à obtenir la *cuminamide*.

L'acide sulfurique concentré dissout le chloro-cuminol, en se colorant en rouge cramoisi et en dégageant des vapeurs d'acide hydrochlorique. En abandonnant le mélange à l'air, on y remarque, après quelques instants, des cristaux d'acide cuminique.

5910. *Brômo-cuminol.* Le brôme se comporte absolument de la même manière, soit à l'état sec, soit à l'état humide. Dans le premier cas, il se produit du brômo-cuminol, huile plus pesante que l'eau et qui se décompose avec la

même facilité que le corps chloré correspondant, en acide brômhydrique et en acide cuminique. Par l'emploi du brôme humide, il se forme en outre une certaine quantité d'acide cuminique.

Cumène.

5911. En soumettant à la distillation sèche un mélange intime de six parties d'acide cuminique cristallisé et vingt-quatre parties de baryte caustique, on obtient un liquide parfaitement incolore, et le résidu ne noircit pas du tout; il contient du carbonate de baryte mélangé d'un excès de baryte caustique.

Il n'y a aucun avantage à distiller beaucoup d'acide à la fois.

Le cumène est parfaitement incolore et possède une odeur suave fort agréable, qui ressemble beaucoup à celle du benzène. Il réfracte considérablement la lumière; il est volatil et distille sans altération. Son point d'ébullition est constant à 144°. Il renferme :

C^{36}....	1350,0	90,0
H^{24}....	150,0	10,0
	1500,0	100,0

Ce résultat est complètement confirmé par la densité de la vapeur du cumène qui = 3,96. Suivant la formule $C^{36}H^{24}$ on aurait 4,12.

L'acide cuminique étant représenté par $C^{40}H^{24}O^4$, on voit donc que C^4O^4, c'est à dire deux équivalents d'acide carbonique, sont retenus par la baryte, tandis que $C^{36}H^{24}$ se dégage

$$C^{40}H^{24}O^4 = C^4O^4 + C^{36}H^{24}$$

Le cumène est insoluble dans l'eau, fort soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et les huiles essentielles. La potasse soit en dissolution dans l'eau ou l'alcool, soit à l'état de fusion, est sans action sur lui.

L'acide nitrique ne l'altère pas à froid; mais à chaud, lorsqu'il est concentré, il produit une huile plus pesante que l'eau, et qui paraît avoir de l'analogie avec le nitrobenzène. En prolongeant l'ébullition avec l'acide nitrique bien concentré, on obtient un acide particulier, cristallin, qui se dissout très bien dans la potasse caustique et qui en est précipité par des acides plus forts.

Acide sulfo-cuménique. Avec l'acide sulfurique fumant et le cumène, on obtient un acide particulier.

Pour le préparer, on verse dans un verre à pied une partie de cumène et deux parties d'acide sulfurique de Nordhausen environ. Puis on agite le tout jusqu'à ce que le cumène soit dissous dans l'acide.

Cette dissolution est d'un brun foncé. Si on y verse à peu près quatre fois son volume d'eau, la coloration disparait entièrement. On sature ensuite le liquide par du carbonate de baryte en poudre, on filtre et on évapore à une douce chaleur. Par le refroidissement la dissolution fournit des cristaux de sulfo-cuménate de baryte. Elle se prend même en masse si elle est assez concentrée. Les eaux mères sont parfaitement incolores et donnent le même sel.

Ainsi obtenu, le sulfo-cuménate de baryte se présente sous la forme de lames nacrées d'un éclat analogue à celui des écailles de poisson. Séché à 100°, ce sel est composé de:

C^{36}....	1350,0	40,33
H^{22}....	137,5	4,10
S^{2}.....	402,3	12,02
Ba....	856,8	25,64
O^{6}....	600,0	17,91
	3346,6	100,00

La composition du sulfo-cuménate de baryte est donc analogue à celle du sulfo-benzénate de la même base :

$$C^{24} H^{10} (SO^2) SO^3, Ba O,$$

c'est à dire qu'elle représente du cumène dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par SO^2 et qui se trouve uni à un équivalent de sulfate de baryte.

Le sulfo-cuménate de baryte est très soluble dans l'eau, mieux à chaud qu'à froid. Il se dissout également dans l'alcool et dans l'éther.

Les autres sels de l'acide sulfo-cuménique sont également très solubles. Ainsi, une dissolution aqueuse de sulfo-cuménate de baryte ne produit point de précipité dans les solutions de chlorure de calcium, d'acétate de plomb, de bichlorure de mercure, de chlorure de cuivre, de chlorures de nickel, de bismuth, etc.

ESSENCE DE CANNELLE.

Dumas et Péligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, et *Répert. de Chim.*, t. 3, p. 348.

Mulder, *Répert. de Chim.*, t. 3, p. 1.

Frémy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 70, p. 187.

A. Laurent. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1840, 1er décembre, p. 531.

Gerhardt et Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. 1er, p. 60.

Plantamour, *Répert. de Chim.*, t. 6, p. 77.

5912. L'importance extraordinaire que les nations commerçantes attachaient autrefois à la culture exclusive de la cannelle, aurait dû attirer plutôt sur cette matière les investigations de la chimie. Nos connaissances sont pourtant très bornées sur tout ce qui concerne cette précieuse écorce ; tant sous le point de vue de sa composition, que sous celui des propriétés de la substance aromatique qu'elle renferme.

On trouve dans le commerce diverses variétés de cannelle et deux variétés d'huile de cannelle. Ces dernières sont l'huile de cannelle de Ceylan et l'huile de cannelle de Chine, obtenues l'une et l'autre par distillation. On sait de plus que la racine du cannelier donne du camphre, ou une huile qui en exhale l'odeur; que ses feuilles produisent une huile volatile à odeur de girofle, et que son fruit fournit une graisse odorante; enfin, on a observé depuis longtemps que l'eau de cannelle et l'huile de cannelle laissent déposer des cristaux que l'on a reconnus comme formés d'acide cinnamique.

L'huile de cannelle de Chine est d'un jaune brun rougeâtre, d'une odeur désagréable qui rappelle celle de la punaise; elle coûte de 36 à 40 francs le demi kilog.

L'huile de cannelle de Ceylan, d'une odeur suave, sucrée, qui nous vient par le canal et sous le cachet de la Compagnie des Indes, est bien plus estimée que la précédente et se vend de 25 à 30 francs les 32 grammes.

Le prix élevé de cette dernière variété devrait être un gage de pureté, et néanmoins elle renferme quelque peu de matière étrangère, si la comparaison que nous avons faite de cette huile avec celle que nous avons préparée nous-mêmes, nous permet d'asseoir une opinion à ce sujet.

Ne pouvant compter sur la pureté de l'huile du commerce, on est forcé de la préparer en soumettant l'écorce de cannelle à la distillation avec de l'eau salée. On obtient si peu d'huile, dans le cas même le plus favorable, qu'elle ne revient pas à moins de 2 à 3 francs le gramme: il arrive même de soumettre à la distillation des écorces de cannelle qui ne fournissent rien.

Pour obtenir l'huile pure, il faut faire choix d'une excellente cannelle de Chine, la concasser, la laisser douze heures en digestion dans de l'eau saturée de sel, et la soumettre enfin à une distillation rapide à feu nu. On obtient une eau laiteuse, qui laisse déposer de l'huile; celle-ci, re-

cueillie, digérée avec du chlorure de calcium, peut être regardée comme pure.

Abandonnée à elle-même et au contact de l'air, l'eau surnageant cette huile se remplit, au bout de quelque temps, de cristaux d'acide cinnamique aiguillés ou en lamelles d'un assez grand volume.

L'huile de cannelle se concrète presque à l'instant, et forme un véritable nitrate cristallisé, quand on la met en contact avec l'acide nitrique concentré. Ce phénomène caractéristique ne se produit que très imparfaitement dans les huiles du commerce, tant celle de Chine que celle de Ceylan. Ce n'est qu'à une très basse température et quelquefois au bout de huit ou dix heures qu'on voit la cristallisation s'opérer, et tandis que l'huile pure se convertit en une masse cristalline dure, friable et incolore, celles du commerce fournissent toujours un produit butyreux, dans lequel les cristaux sont évidemment mêlés d'une substance oléagineuse fortement colorée.

L'huile de cannelle se combine avec l'acide chlorhydrique gazeux et sec, mais l'huile, même la plus pure, prend dans ce cas une teinte vert foncé qui indique une altération.

Elle se combine facilement avec l'ammoniaque, et forme un produit cristallisable qui se conserve à l'air.

L'oxygène gazeux est rapidement absorbé par l'huile de cannelle, surtout quand elle est humide, et il se forme ainsi de l'acide cinnamique.

Quand on soumet l'huile de cannelle à l'action de l'acide nitrique à chaud, il se développe bientôt une odeur d'amandes amères très forte, et quand on a épuisé l'action de l'acide, on trouve une grande quantité d'acide benzoïque dans le résidu.

Si l'on fait bouillir l'huile de cannelle avec une dissolution de chlorure de chaux, il se forme encore une grande

quantité d'acide benzoïque, ou plutôt de benzoate de chaux.

Sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de bichrômate de potasse, elle se convertit en acides acétique et benzoïque.

Quand on chauffe l'huile de cannelle avec une dissolution aqueuse de potasse, elle ne paraît pas éprouver d'altération. Si elle renferme un peu d'acide cinnamique, ce qui arrive presque toujours, cet acide est saturé et l'on n'observe aucun autre phénomène.

Mais si l'on chauffe l'huile de cannelle avec l'hydrate de potasse, on obtient une grande quantité d'hydrogène pur, et il se forme du cinnamate de cette base; en prolongeant l'action, on obtiendrait du benzoate.

L'action du chlore sur cette huile présente des phénomènes d'un haut intérêt : le chlore agit d'abord en formant un chlorure de cinnamyle, mais en épuisant l'action du chlore, à chaud, on obtient en définitive une substance cristallisée, très stable, le chlorocinnose.

Cette huile présente la composition suivante :

C^{36}..........	1377,3	82,1
H^{16}..........	100,0	5,9
O^{2}..........	200,0	12,0
	1677,3	100,0

En considérant cette huile comme un hydrure de cinnamyle, sa formule rationnelle serait :

$$C^{36}H^{14}O^{2} + H^{2}.$$

L'huile de cannelle du commerce est habituellement mêlée d'un carbure d'hydrogène qui altère sa composition. Cette circonstance se reproduit souvent, même dans les huiles qu'on obtient par une distillation très attentive;

elle ne résulte donc pas d'une fraude. Voici quelques analyses de ces huiles brutes, d'après M. Mulder :

	Huile de cannelle de Ceylan.	Id. de Java.	Id. de Chine.	Id. de fleurs de cassia.	Id. d'écorce de cassia.
Carbone..	81,8	82,2	81,5	82	82
Hydrogène	6,9	7,1	7,1	7	7
Oxygène..	11,3	10,7	11,4	11	11
	100,0	100,0	100,0	100	100

En analysant l'huile de cannelle provenant de la cannelle de Ceylan, et mieux encore celle qu'on retire en faisant agir l'eau sur le nitrate d'huile de cannelle cristallisée, nous avons trouvé, M. Péligot et moi, les résultats suivants :

	Huile de cannelle de Ceylan.	Huile du nitrate.
Carbone......	82,0	81,8
Hydrogène....	6,2	6,1
Oxygène......	11,8	12,1
	100,0	100,0

Remarquons, enfin, que M. Frémy a trouvé en dissolution dans la cinnaméine qu'il a extraite du baume du Pérou un corps cristallisé qui possèderait exactement la composition de l'hydrure de cinnamyle; qui se convertirait en acide cinnamique avec dégagement d'hydrogène par la potasse; et en chlorure de cinnamyle par le chlore.

Action du chlore.

5913. Si l'on soumet l'huile de cannelle à l'action du chlore, on observe au commencement et en opérant à froid, que l'huile s'échauffe fortement et brunit; il se dégage de l'acide hydrochlorique; bientôt elle s'épaissit et l'action cesse; mais en chauffant doucement on voit l'acide hydrochlorique reparaître. La température étant ainsi successivement élevée, on distille l'huile lentement dans la vapeur de chlore; elle passe liquide, très fluide, et peu colorée d'abord, puis jaune; enfin, il reste un résidu noir assez abondant.

On peut reprendre alors le produit distillé, le soumettre de nouveau à l'action du chlore, le faire bouillir et le distiller en entier, à plusieurs reprises, sans qu'il reste aucun résidu.

En répétant quatre ou cinq fois cette opération, on parvient à se procurer un produit cristallisable en longues aiguilles blanches et tout à fait volatil, qui se prend en masse dans les récipients. Il suffit de l'égoutter sur du papier pour l'avoir pur. C'est le *chlorocinnose*.

Repris par l'alcool bouillant qui le dissout, le chlorocinnose cristallise par le refroidissement en belles aiguilles blanches. Exposé à une douce chaleur, il fond et se sublime sans s'altérer. L'acide sulfurique concentré et bouillant ne l'altère pas; il peut être volatilisé dans un courant de gaz ammoniaque sec, sans se décomposer. Il contient :

C^{36}	1377,3	40,5
H^{8}	50,0	1,5
Ch^{8}	1770,5	52,1
O^{2}	200,0	5,9
	3397,8	100,0

Dans les premiers instants de l'action du chlore sur l'huile de cannelle, il se produit une substance que tous nos efforts n'ont pu parvenir à séparer des produits accidentels qui l'accompagnaient : c'est le chlorure de cinnamyle correspondant au chlorure de benzoïle.

Ce produit paraît exister abondamment, à une certaine époque, dans l'huile traitée par le chlore, c'est lui qui lui donne la propriété de fournir par la potasse, un sel cristallisé qui fait prendre les liqueurs en masse, si la dissolution de potasse est concentrée. Cette propriété disparaît, à mesure que l'action du chlore se prolonge, et ne se retrouve en rien dans le chlorocinnose.

La matière qui se comporte le mieux avec la potasse est

une liqueur tout à fait incolore, qui distille la première, dès que par l'action du chlore et de la chaleur l'huile de cannelle commence à distiller. Elle est inattaquable par l'acide sulfurique. Mais, à peine en est-il passé quelques gouttes, qu'elle est remplacée par une huile jaunâtre qui agit encore sur la potasse, mais moins bien, et qui laisse toujours un résidu oléagineux contenant du chlore, et très rapproché du chlorocinnose par sa composition.

5914. *Nitrate d'huile de cannelle.* Quand on met de l'acide nitrique concentré en contact avec de l'huile de cannelle pure, et qu'on agite les matières, elles ne tardent pas à se combiner, l'huile cristallise et se prend en une masse formée de lamelles jaunâtres, qu'on peut égoutter sur du papier buvard. L'eau détruit cette combinaison et remet l'huile en liberté. Elle se décompose spontanément; il se dégage du gaz nitreux, et la matière se fluidifie en prenant l'odeur des amandes amères. L'analyse du composé récemment préparé fournit les résultats suivants :

C^{36}.....	55,8
H^{18}.....	4,5
Az^{2}.....	7,2
O^{8}.....	32,5
	100,0

Résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{36}H^{16}O^{2}, Az^{2}O^{5}, H^{2}O.$$

On peut obtenir ce nitrate avec l'huile de cannelle du commerce, tant celle de Ceylan que celle de Chine, qui se comportent à peu près de la même manière. L'une et l'autre ne cristallisent, sous l'influence de l'acide nitrique, qu'au bout de quelques heures, et ne se prennent jamais en masse, comme l'huile pure.

En raison même de cette propriété, les huiles du commerce peuvent servir à préparer du nitrate en beaux cristaux. Pour les obtenir, il suffit de placer dans une capsule

un peu plate de l'acide nitrique et de l'huile de cannelle de Chine ; au bout de deux ou trois heures, surtout quand la température est basse, on voit se former de longs cristaux transparents en prismes obliques à base rhomboïdale, qui ont souvent deux ou trois pouces de long. Ces cristaux égouttés peuvent se conserver quelques heures ; mais la moindre chaleur, l'humidité atmosphérique, le contact du papier brouillard, les détruisent bientôt ; au moment de la décomposition, la masse s'échauffe et laisse souvent dégager l'odeur d'amandes amères qui indique la formation de l'hydrure de benzoïle.

Traités par l'eau, ils laissent déposer de l'huile de cannelle pure, car elle cristallise instantanément par l'acide nitrique et se prend en masse.

Hydrochlorate d'huile de cannelle. L'huile de cannelle, mise en contact avec le gaz chlorhydrique, en absorbe beaucoup et prend une teinte verte en même temps qu'elle s'épaissit ; en laisant l'huile se saturer d'acide chlorhydrique, on arrive à produire un composé qui paraît défini et dont la composition est représentée par la formule :

$$C^{36} H^{16} O^2, Ch^2 H^2$$

Ammoniaque et huile de cannelle. L'huile de cannelle, forme une masse visqueuse, demi-fluide avec l'ammoniaque liquide ; le gaz ammoniac forme avec elle une combinaison solide, sèche et susceptible de se réduire en poudre. Cette substance ne s'altère nullement à l'air, et n'est pas décomposée par l'eau. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise en houpes soyeuses par l'évaporation de ces dissolvants. M. Laurent a désigné ce produit sous le nom de cinnhydramide, en raison de son analogie avec la benzhydramide.

Acide cinnamique.

5915. Nous avons donné ce nom à la substance que plusieurs chimistes ont déjà rencontrée dans les vieilles essences

de cannelle. Elle s'y présente en gros cristaux jaunâtres que les uns ont confondus avec l'acide benzoïque, les autres avec l'acide succinique. M. Frémy a constaté sa présence dans le baume de tolu et dans le baume du Pérou liquide.

Cet acide se présente, à l'état brut, en prismes volumineux, jaunâtres, qui se dissolvent dans l'eau bouillante, d'où l'acide se dépose par le refroidissement en lamelles nacrées parfaitement incolores. Comme il est peu soluble, même à chaud, il faut épuiser le produit brut par de nouvelles quantités d'eau bouillante, tant qu'il se forme un dépôt cristallin par le refroidissement; l'acide est si peu soluble à froid, qu'il ne se perd presque rien dans ce traitement, qui a surtout pour but de le séparer de l'huile dont il est toujours imprégné, et qui reste sur le filtre. L'acide cinnamique renferme :

C^{36}.....	1377,3	73,4
H^{16}.....	100,0	5,3
O^{4}.....	400,0	21,3
	1877,3	100,0

A l'état anhydre, il contient :

C^{36}.....	1377,3	78,0
H^{14}.....	87,5	4,9
O^{3}.....	300,0	17,1
	1764,8	100,0

En comparant la formule de l'huile de cannelle $C^{36} H^{16} O^{2}$ à celle de l'acide cinnamique hydraté $C^{36} H^{16} O^{4}$, on voit de suite que cet acide se forme, par une simple oxydation.

L'acide cinnamique est incolore; il entre en fusion à 120°, et bout à 293° sous la pression de 0,755. Il distille parfaitement, sans laisser aucun résidu; chauffé avec lenteur, il se sublime en paillettes brillantes, ressemblant beaucoup à celles que fournit l'acide benzoïque placé dans les mêmes conditions. Sa vapeur, comme celle de ce dernier

acide, exhale une odeur piquante qui provoque la toux. Lorsqu'il a pris naissance par une oxydation lente, comme dans les eaux de cannelle anciennes, il se présente sous la forme de cristaux prismatiques d'un grand volume.

Il est très peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout mieux dans l'eau chaude; la dissolution, en se refroidissant, se prend en une masse gélatineuse, cristalline, d'un aspect nacré.

L'alcool le dissout bien. On l'obtient en cristaux volumineux par l'évaporation lente de la dissolution alcoolique. Il forme avec les alcalis et les oxydes métalliques des sels solubles cristallisables, ayant, en général, beaucoup de ressemblance avec les benzoates.

Traité par l'acide nitrique, il est décomposé ; il y a production de vapeurs rutilantes et formation d'huile d'amandes amères, puis d'acide benzoïque en épuisant l'action.

Le chlorure de chaux le transforme aussi en benzoate de chaux.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide cinnamique bien pur avec de l'oxyde puce de plomb, celui-ci se décolore bientôt, et l'on obtient, quand l'opération est terminée, un sel blanc peu soluble et qui, étant décomposé par un acide, fournit de l'acide benzoïque pur.

En distillant un mélange d'acide cinnamique, d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, on obtient de l'huile d'amandes amères et de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on distille l'acide cinnamique cristallisé avec un excès de baryte anhydre, il se décompose en fournissant un carbure d'hydrogène isomérique avec la benzine, mais qui en diffère par l'ensemble de ses propriétés.

Lorsqu'on projette par petites portions de l'acide cinnamique dans de l'acide nitrique fumant en évitant l'élévation de température, il se produit un acide analogue à l'acide nitro-benzoïque.

Ces différents caractères, ainsi que son point de fusion

et d'ébullition, permettent de le distinguer de l'acide benzoïque avec lequel il présente tant de ressemblance.

Ils établissent d'ailleurs une véritable analogie entre l'acide cinnamique et l'acide formo-benzoïlique.

Les faits que nous venons d'étudier peuvent se présenter de plusieurs manières. En rapprochant cette série de corps de celle que produit le radical benzoïque, on aurait les formules suivantes :

Cinnamyle	$C^{36} H^{14} O^2$ (radical inconnu).
Hydrure de cinnamyle	$C^{36} H^{14} O^2 + H^2$
Acide cinnamique anhydre . .	$C^{36} H^{14} O^2 + O$
Chlorure de cinnamyle	$C^{36} H^{14} O^2 + Ch^2$, etc.

L'hydrure de cinnamyle pourrait d'ailleurs jouer à l'égard des acides le même rôle que l'ammoniaque, et à l'égard des bases le même rôle qu'un hydracide, résultats qui ne blessent aucune analogie.

Bien entendu que l'on pourrait aussi considérer cette suite de combinaisons d'une manière analogue à celle que j'ai déjà proposée pour les combinaisons benzoïques.

Enfin, il n'est pas sans intérêt d'indiquer ici que l'acide cinnamique peut se représenter, comme l'acide benzoïque, par de l'acide carbonique et un carbure d'hydrogène qui serait isomérique avec la benzine.

Ether cinnamique. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une dissolution alcoolique d'acide cinnamique jusqu'à ce que le gaz cesse d'être absorbé, on obtient dans la cornue de l'éther cinnamique qui se précipite en gouttes huileuses par l'addition d'une certaine quantité d'eau. En agitant ce produit brut avec une dissolution de carbonate de soude, le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau pure, le séchant sur du chlorure de calcium, et le distillant enfin sur du massicot, on obtient cet éther dans un état de pureté parfait.

Ainsi purifié, il est liquide, incolore, très fluide, doué d'une odeur aromatique; il est plus lourd que l'eau, bout

vers 215°, et présente beaucoup d'analogie avec l'éther benzoïque. Ce composé paraît aussi prendre naissance lorsqu'on distille une dissolution alcoolique de baume de Pérou liquide avec de la potasse. Ce composé renferme :

C^{44}	1530	73,56
H^{24}	150	7,21
O^{4}	400	19,23
	2080	100,00

D'où l'on tire : $C^{36} H^{14} O^{3}, C^{8} H^{8}, H^{2} O$.

Cinnamène.

5916. C'est un liquide incolore et volatil, qui se forme lorsqu'on soumet à la distillation un mélange intime de 1 partie d'acide cinnamique cristallisé, et de 4 parties de baryte. Le résidu noircit peu, si l'on chauffe doucement, et, outre ce liquide, il ne se forme que de l'acide carbonique qui reste en combinaison avec la baryte. Ce produit est composé de :

Carbone........	92,35
Hydrogène......	7,70

Cette composition se trouve confirmée par la densité de la vapeur du cinnamène, qui a été trouvée égale à 3,55.

La formule $C^{32} H^{16}$ donne :

C^{32}........	13,184
H^{16}........	1,101
	14,285

$$\frac{14,285}{4} = 3,57$$

Le cinnamène possède une odeur qui ressemble beaucoup à celle du benzène; il est inaltérable à l'air et entre en ébullition à 140°. La potasse est sans action sur lui; l'acide sulfurique fumant paraît former avec lui un acide vinique.

Le chlore et le brôme se combinent avec le cinnamène. Ce dernier agent produit un composé cristallisé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, auquel on a donné le nom de *brômo-cinnamène.* Il cristallise en aiguilles incolores, que l'on obtient facilement, en mettant un excès de brôme en contact avec le cinnamène. On les exprime entre des doubles de papier joseph, et on les fait cristalliser dans l'éther. Il est composé de :

C^{32}........	1200,0	36,84
H^{16}........	100,0	3,07
Br^{4}........	1956,0	60,09
	3256,0	100,00

Acide nitro-cinnamique.

5917. On obtient cet acide en jetant par petites portions de l'acide cinnamique réduit en poudre dans de l'acide nitrique concentré. Il faut avoir soin de débarrasser préalablement ce dernier, par l'ébullition, de l'acide nitreux qu'il pourrait contenir, et le laisser refroidir ensuite. Lorsqu'on n'emploie qu'une petite quantité d'acide cinnamique, on voit ce corps se dissoudre d'abord complétement; le mélange s'échauffe ensuite, et il s'en sépare de l'acide nitro-cinnamique; le dégagement de chaleur dure tant qu'il s'en produit.

Si pour 8 parties d'acide nitrique, on prend une partie d'acide cinnamique, la température du mélange s'élève à 40°; mais on ne remarque pas que l'acide nitrique se décompose dans cette réaction. L'acide nitro-cinnamique, qui s'est séparé forme un amas de cristaux qui absorbe la portion liquide comme une éponge. Comme l'acide nitro-cinnamique est presque complètement insoluble, on verse de l'eau sur la masse, de manière à enlever tout l'acide nitrique libre, puis on la dissout dans l'alcool bouillant; l'acide nitro-cinnamique s'en sépare, presque entièrement, par le

refroidissement du liquide. On le purifie par des lavages à l'alcool froid.

L'acide nitro-cinnamique, à l'état de pureté, est d'un blanc légèrement jaunâtre; les cristaux sont si petits qu'il est difficile de déterminer leur forme.

Il fond à 270° environ, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température supérieure, il entre en ébullition et se décompose.

Il est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante ne le dissout qu'en très petite quantité. Sa faible solubilité dans l'alcool permet de le séparer facilement de plusieurs acides qui ont quelque relation avec lui; il ne se dissout que dans 327 parties d'alcool à 20°. L'acide cinnamique n'en exige que 4,2, l'acide benzoïque 1,96, et l'acide nitro-benzoïque moins que parties égales. L'acide nitro-cinnamique se dissout en petite quantité dans l'acide chlorhydrique bouillant sans en être altéré.

L'acide nitro-cinnamique se comporte avec les bases comme un acide faible; il déplace l'acide carbonique. Ses sels à base alcaline ont une réaction neutre, se dissolvent avec facilité, et les autres nitro-cinnamates sont peu solubles ou mêmes insolubles. Il renferme :

C^{36}........	1377,3	56,40
H^{14}........	87,5	3,58
Az^{2}........	177,0	7,25
O^{8}........	800,0	32,77
	2441,8	100,00

Nitro-cinnamates. Les sels à base alcaline s'obtiennent en saturant la base par l'acide; les autres par la méthode des doubles décompositions.

Les nitro-cinnamates de potasse et de soude peuvent s'obtenir par l'évaporation en cristaux mamelonnés.

Le sel ammoniacal s'altère par la concentration; l'am-

moniaque se dégage, tandis que l'acide se sépare en cristaux confus.

Lorsqu'on ajoute à la solution étendue d'un sel magnésien un nitro-cinnamate alcalin, le nitro-cinnamate de magnésie ne se dépose pas immédiatement, mais au bout de quelque temps on le voit se précipiter à l'état de groupes mamelonnés.

Les autres nitro-cinnamates se présentent sous la forme de précipités pulvérulents; celui d'argent est très peu soluble dans l'eau.

Les nitro-cinnamates détonnent quand on les chauffe, surtout ceux de potasse et de soude. Si l'on chauffe celui d'argent avec précaution, il se décompose instantanément et d'une manière si complète qu'on peut recueillir tout l'argent.

Ether nitro-cinnamique. Quand on fait bouillir pendant plusieurs heures de l'acide nitro-cinnamique avec 20 parties d'alcool auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique, l'acide nitro-cinnamique se dissout complètement. A mesure que la liqueur se refroidit, il s'en sépare de l'éther nitro-cinnamique en cristaux prismatiques, dont la forme est toutefois difficile à déterminer. On l'obtient pur en le dissolvant dans l'alcool auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque, qui ne le décompose pas. Bouilli avec une dissolution étendue de potasse, il donne du nitro-cinnamate de potasse et de l'alcool. Cet éther fond à 136° et bout vers 300°, mais en se décomposant. Il renferme :

C^{44}.......	1530,0	60,14
H^{22}.......	137,5	4,91
Az^{2}.......	177,0	6,33
O^{8}.......	800,0	28,62
	2644,5	100,00

Formule qu'on peut décomposer en $C^{36} H^{12} O^{3}$, $C^{8} H^{10} O$. $Az^{2} O^{4}$.

CINNAMÉINE.

5918. M. Frémy a découvert dans le baume de Pérou une substance huileuse, qui sous l'influence de la potasse se convertit à froid en acide cinnamique et en un autre corps huileux qu'il a nommé péruvine. A chaud, la cinnaméine se transforme encore sous l'influence de la potasse en acide cinnamique; mais alors il y a dégagement d'hydrogène, et on obtient peu de péruvine.

La cinnaméine est liquide, colorée, inodore, âcre, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles. Elle tache le papier ; elle n'est pas volatile, sans altération.

Le chlore convertit la cinnaméine en chlorure de benzoïle. L'acide nitrique la transforme en hydrure de benzoïle; l'oxyde puce de plomb agit de la même manière. L'acide sulfurique la résinifie.

La cinnaméine renferme :

C^{36}	1350,0	76,6
H^{18}	112,5	6,4
O^{3}	300,0	17,0
	1762,5	100,0

PÉRUVINE.

5919. Elle provient de l'action de la potasse à froid sur la cinnamine. Elle est huileuse, volatile, plus légère que l'eau, qui en dissout un peu, très soluble dans l'alcool et l'éther, douée d'une odeur agréable. L'acide azotique la convertit en hydrure de benzoïle. Elle renferme :

C^{36}	1350,0	78,8
H^{26}	162,5	9,5
O^{2}	200,0	11,7
	1712,5	100,0

Nous avons formulé la cinnaméine et la péruvine de

manière à les rendre comparables à l'hydrure de cinnamyle; mais nous sommes loin pourtant de les considérer comme des produits purs. Tout porte à les regarder comme des mélanges.

Leur préparation trouvera donc mieux sa place dans l'histoire des baumes.

COUMARINE.

Boullay et Boutron-Charlard, *Journ. de pharm.*, t. 13, p. 480.

Z. Delalande, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1839, 2me semestre, p. 608.

5920. La coumarine est un principe immédiat qui se trouve ordinairement en petits cristaux isolés d'une pureté parfaite dans les fèves de tonka. Il suffit de séparer les cotylédons, pour apercevoir un certain nombre de ces cristaux. La coumarine existe aussi, en petite quantité, dans les fleurs du mélilot officinal; mais on n'y reconnait sa présence que par l'analyse.

Pour l'extraire, il suffit de couper les fèves en petites tranches, et de les faire macérer à froid avec de l'alcool à 36°; on évapore la liqueur, jusqu'à consistance de sirop, et on l'abandonne au refroidissement. La coumarine cristallise en petits prismes jaunâtres qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Ainsi obtenue, elle est blanche, entre en fusion à 50°, et bout à 270° sans altération sensible. Elle possède une odeur aromatique très agréable, et une saveur brûlante analogue à celle des huiles essentielles. Sa vapeur exerce une action très énergique sur le cerveau. Ses cristaux sont durs et croquent sous la dent. Elle est à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout une assez grande quantité qu'elle abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles d'une finesse extrême et d'une blancheur éclatante.

Elle se dissout sans altération dans les acides étendus, même bouillants. L'acide sulfurique concentré la charbonne sur le champ, l'acide chlorhydrique concentré, à froid ou à chaud, ne l'altère en aucune manière. L'acide azotique fumant la transforme en nitro-coumarine. L'acide azotique du commerce, par une ébullition prolongée, la transforme complètement en acide carbazotique.

L'ammoniaque sèche ou en dissolution est sans action sur elle.

Lorsqu'on la met en contact à une douce chaleur avec une solution de potasse, la coumarine se dissout promptement, colore la liqueur en jaune, perd son odeur, et semble former une véritable combinaison d'où elle est précipitée intacte par les acides. Si la dissolution de potasse est concentrée, et qu'on la maintienne à la température de l'ébullition, la coumarine décompose l'eau, s'empare d'un équivalent d'oxygène, met l'hydrogène en liberté et se transforme en acide coumarique.

La potasse en fusion lui fait éprouver une altération plus profonde; d'abord, comme dans le cas précédent, il se dégage de l'hydrogène, la coumarine s'oxyde, puis l'acide coumarique formé perd 8 at. de carbone et 4 at. d'hydrogène, et se transforme tout entier en acide salycilique.

Tous les sels métalliques sont sans action sur la coumarine. Le chlore, le brôme et l'iode semblent se combiner avec elle.

Le perchlorure d'antimoine exerce sur elle une action remarquable; il perd du chlore, et le protochlorure entre directement en combinaison. Il en résulte un produit cristallisé que je décrirai sous le nom de *chloro-antimoniure de coumarine.*

La composition de la coumarine est représentée par la formule

C^{36}........	1377,3	74,36
H^{12}........	75,0	4,05
O^{4}........	400,0	21,59
	1952,3	100,00

Cette composition semble rapprocher la coumarine de la série du cinnamyle ; en effet, on a

$C^{36}\,H^{16}\,O^{2}$ hydrure de cinnamyle,
$C^{36}\,H^{16}\,O^{4}$ acide cinnamique cristallisé,
$C^{36}\,H^{12}\,O^{2}$ coumarine,
O^{2}
$H^{36}\,H^{12}\,O^{4}$ acide coumarique cristallisé.
O^{2}

Considérée sous ce point de vue, la coumarine ne serait autre chose que de l'essence de cannelle dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par 2 équivalents d'oxygène.

5921. *Acide coumarique.* Quand on fait bouillir de la coumarine avec une dissolution concentrée de potasse, l'eau est décomposée, l'hydrogène se dégage, et la coumarine s'empare d'un équivalent d'oxygène pour donner naissance à l'acide coumarique. Cette réaction s'opère de même dans une cloche courbe et à l'abri du contact de l'air.

Pour obtenir l'acide coumarique libre, il suffit de dissoudre le résidu dans l'eau et de saturer l'alcali par un acide. L'acide coumarique se précipite en lamelles transparentes, qui possèdent un très grand éclat et se distinguent facilement de la coumarine. Cet acide se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement ; il possède un goût amer ; sa vapeur exerce sur l'odorat à peu près la même action que celle de l'acide benzoïque ; il rougit sen-

siblement la teinture de tournesol, et sature parfaitement bien les bases. Sa composition se représente par :

C^{36}........	1377,3	67,12
H^{12}........	75,0	3,65
O^{6}........	600,0	29,23
	2052,3	100,00

La formule du coumarate d'argent est

C^{36}........	1377,3	40,47
H^{12}........	75,0	2,20
O^{6}........	600,0	17,63
Ag........	1351,0	39,70
	3403,3	100,00

D'où l'on voit que l'acide cristallisé retient 1 at. d'eau.

Lorsqu'on projette, peu à peu, de la coumarine dans la potasse en fusion, il se dégage d'abord de l'hydrogène pur ; puis, si l'on prolonge l'action, il se dégage un gaz ou une vapeur douée d'une odeur aromatique. Quand la réaction est accomplie, le mélange, qui s'était d'abord teint en jaune, se décolore complètement. Si on dissout la matière dans l'eau, et qu'on sature l'alcali par un acide, il se dépose une foule de petits cristaux aiguillés d'acide salicylique. Ainsi donc, la potasse exerce sur la coumarine une action qui s'effectue en deux époques; dans la première, la coumarine s'oxyde aux dépens de l'eau, comme le ferait un métal, dans la seconde, l'acide salicylique qui s'est produit perd une partie de ses éléments $C^{8} H^{4}$, pour se transformer en un composé plus stable, qui lui correspond dans une autre série.

5922. *Nitro-coumarine.* Si l'on projette peu à peu la coumarine dans de l'acide azotique fumant à froid, elle se dissout presque instantanément sans dégagement d'aucun gaz. La réaction n'est annoncée que par l'élévation de température qui se manifeste. Par l'addition d'une grande quan-

tité d'eau, il se dépose une matière floconneuse, blanche, qui semble se volatiliser sans décomposition ; elle est soluble dans l'alcool, et cristallise par le refroidissement en aiguilles blanches et soyeuses. C'est la nitro-coumarine, dans laquelle la coumarine a perdu H^2 et gagné $Az^2 O^4$, conformément à la théorie des substitutions.

La composition de cette substance est représentée par :

C^{36}......	1377,3	56,99
H^{10}......	62,5	2,57
Az^2......	177,0	7,32
O^8......	800,0	33,12
	2416,8	100,00

La coumarine est difficilement attaquée par l'acide azotique du commerce. Il faut élever la température et recohober un grand nombre de fois. Lorsque l'action est terminée, lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges, le liquide convenablement évaporé et traité par l'eau laisse déposer des cristaux en lamelles jaunâtres. Ce produit lavé, dissous dans l'eau à chaud, et traité par le carbonate de potasse, laisse déposer un sel cristallisé en aiguilles jaunes d'or, qui détonnent, lorsqu'on le projette sur des charbons ardents. Tous ces caractères suffisent pour faire reconnaître l'acide carbazotique. On sait que cet acide prend aussi naissance, lorsqu'on traite l'acide salicylique par l'acide azotique dans les mêmes circonstances. Ce fait vient donc à l'appui des rapports qui semblent exister entre la coumarine et le salicyle.

Action du perchlorure d'antimoine sur la coumarine. Lorsqu'on chauffe la coumarine avec une solution de perchlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, l'action est annoncée par une foule de petites bulles gazeuses qui se dégagent. Par le refroidissement, il se dépose une matière cristalline d'un jaune serin ; c'est le chloro-antimoniure de coumarine.

Traité par l'eau, il commence par se liquéfier, puis au bout d'un certain temps on aperçoit dans la liqueur une poudre blanche et de petites aiguilles soyeuses. La poudre blanche est de l'acide antimonieux, les petites aiguilles de la coumarine. La chaleur détruit ce composé. Il renferme :

C^{36}	1377,3	34,5
H^{12}	75,0	1,9
O^{4}	400,0	10,4
Cl^{6}	1326,0	33,0
Sb	806,4	20,2
	3983,7	100,0

En admettant cette formule, on s'explique très bien, comment il se fait, qu'en présence de l'eau ce composé régénère de la coumarine. Trois équivalents d'eau sont décomposés, le chlore et l'antimoine s'en assimilent tous les éléments pour former de l'acide antimonieux et de l'acide chlorhydrique, et la coumarine devient libre.

APPENDICE AUX COMBINAISONS DU BENZOÏLE.

Liebig, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 62, p. 135.

Liebig et Pelouze, *Annales de Chim. et de Phys.*, t. 63, p. 142.

A. Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 55, p. 163, et t. 66, p. 181.

Frémy, *Observations inédites.*

Mulder, *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. 74, p. 75.

5923. *Action de l'ammoniaque sur l'hydrure de benzoïle.* Lorsqu'on introduit de l'hydrure de benzoïle dans un flacon, et qu'on verse par dessus de l'ammoniaque liquide, en ayant soin de ne pas agiter, on observe qu'au bout d'une quinzaine de jours les 9/10 de l'essence se sont solidifiés. Après avoir séparé par la décantation l'essence inaltérée de la croûte cristalline qui s'est formée, on concasse celle-

ci et on l'agite rapidement avec un peu d'éther pour dissoudre l'huile adhérente aux cristaux. On fait ensuite dissoudre ceux-ci dans l'alcool bouillant, qui laisse comme résidu une faible quantité d'une poudre blanche, puis l'on abandonne la dissolution filtrée au refroidissement et à l'évaporation spontanée. Il se dépose des cristaux très réguliers sous la forme d'octaèdres à base rectangulaire.

Ces cristaux sont incolores, inodores, insipides. Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Ils entrent en fusion vers 110°, et fournissent une huile épaisse qui reste très longtemps liquide et qui possède une saveur légèrement sucrée; ce n'est qu'au bout d'un jour qu'elle commence à se solidifier en devenant opaque et en donnant une masse contournée à peine cristalline. Chauffés au contact de l'air, ces cristaux s'enflamment en répandant une odeur aromatique; soumis à la distillation, ils laissent un léger résidu de charbon, en donnant une huile volatile et une matière cristalline particulière. Le potassium les décompose à l'aide de la chaleur.

L'acide chlorhydrique froid les décompose; il se dégage une huile qui est de l'hydrure de benzoïle, car elle se transforme complètement au contact de l'air en acide benzoïque; on obtient en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque.

La potasse bouillante ne paraît pas les altérer. Si on les fait bouillir en même temps avec de l'alcool, ils se dissolvent en laissant dégager un peu d'ammoniaque.

Cette substance renferme

C^{28}....	1071,3	84,75
H^{12}....	75,0	5,94
$Az^{4}/_{3}$..	117,3	9,31
	1263,6	100,00

Cette formule est digne de remarque sous plusieurs rapports. Elle explique très bien la préparation de cette

amide, et sa transformation en ammoniaque et en hydrure de benzoïle, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$C^{28} H^{12} O^2 + H^4 Az^{4}/_{3} = C^{28} H^{12} Az^{4}/_{3} + H^4 O.$$

Elle fait voir que quoique l'hydrure de benzoïle ne puisse se combiner avec l'ammoniaque, il n'en joue pas moins le rôle d'un acide, puisqu'il peut comme eux former des amides.

Enfin elle se fait surtout remarquer par la fraction atomique de l'azote qui entre dans le composé.

Lorsqu'au lieu de faire usage d'hydrure de benzoïle on emploie l'huile d'amandes amères du commerce, on obtient un mélange de plusieurs substances dont nous devons la connaissance à M. Laurent, mais dont les propriétés ont été peu étudiées.

3924. *Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'huile d'amandes amères.* Lorsqu'on dissout un volume d'essence du commerce dans huit à dix volumes d'alcool, et qu'on y ajoute peu à peu un volume de sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur se trouble au bout de quelques minutes, en laissant déposer une poudre semblable à de la farine.

Si l'on porte d'abord à l'ébullition la dissolution alcoolique de l'essence, l'addition d'une petite quantité d'hydrosulfate d'ammoniaque y fait naître en quelques secondes un précipité blanc volumineux. En jetant celui-ci sur un filtre, et le lavant à plusieurs reprises avec de l'alcool bouillant, on obtient de l'hydrure de sulfobenzoïle pur.

L'hydrure de benzoïle pur, placé dans les mêmes circonstances, fournit de l'hydrure de sulfobenzoïle.

En mettant l'essence d'amandes amères en contact avec le sulfhydrate d'ammoniaque et une ou deux fois seulement son volume d'alcool ou sans addition d'alcool, il ne se forme pas d'hydrure de sulfobenzoïle ; il en est de même lorsqu'on remplace l'alcool par l'éther.

A l'état de pureté ce composé possede les propriétés

suivantes : il est solide, blanc, pulvérulent ; examiné au microscope il n'offre que des grains arrondis plus petits que ceux de l'amidon, sans trace de cristallisation. Quoiqu'il paraisse dépourvu d'odeur, les mains qui l'ont touché en répandent une qui est très désagréable, persistante, et qui rappelle un peu celle de l'ail. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on verse sur lui de l'éther, il devient subitement liquide, transparent, et se dissout en petite quantité ; en versant sur lui quelques gouttes d'alcool il redevient à l'instant solide et pulvérulent.

Il se ramollit entre 90 et 95° ; lorsqu'il a été fondu, il se solidifie par le refroidissement, en restant transparent sans cristalliser. En chauffant plus fortement, il devient jaune rougeâtre, et si on le laisse refroidir, il cristallise en lamelles allongées et brillantes ; mais alors il subit une décomposition et se transforme en d'autres composés.

A la distillation sèche, il se décompose en fournissant plusieurs produits cristallisés.

L'acide nitrique à l'aide d'une douce chaleur, le transforme en acides benzoïque et sulfurique ; l'action est très vive.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose lentement ; en étendant d'eau, il se précipite une huile rougeâtre.

Un acide versé dans la dissolution potassique en dégage de l'hydrogène sulfuré.

Le brôme l'attaque vivement ; il se dégage de l'acide brômhydrique, et il se forme une matière huileuse qui n'a pas été examinée.

Ce composé renferme :

C^{28}....	1070	69,15
H^{12}....	75	4,85
S^{2}.....	402	26,00
	1547	100,00

Ce composé représente donc de l'hydrure de benzoïle dont les deux équivalents d'oxygène ont été remplacés par un nombre égal d'équivalents de soufre.

5925. *Action de l'acide sulfurique sur l'essence d'amandes amères*. Lorsqu'on verse sur l'essence d'amandes amères brute le tiers de son volume d'acide sulfurique de Nordhausen, la liqueur s'échauffe, devient brune et épaisse, et finit par se solidifier en une masse mamelonnée et radiée. En versant de l'eau sur cette matière elle se sépare en deux couches, l'une inférieure acide, l'autre à moitié solide et légèrement brune. En traitant cette dernière par un mélange d'alcool et d'éther, on dissout un peu d'essence inaltérée, et l'on obtient une poudre blanche peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et qui se sépare de ce véhicule par le refroidissement sous forme cristalline. Suivant que la proportion d'acide employé est plus grande ou plus faible que la précédente, on obtient un produit qui diffère complètement du précédent par sa forme cristalline. Ces composés, qu'on peut considérer d'après leur composition comme des combinaisons de benzoïle et d'eau, ont reçu de M. Laurent le nom d'hydrates de benzoïle. Nous nous contentons de les indiquer ici.

Lorsqu'on concentre la liqueur acide, il se forme par le refroidissement à la surface du liquide une matière un peu ferme à peine cristalline. En la faisant dissoudre dans l'eau bouillante elle se sépare par le refroidissement sous forme cristalline. La matière acide qui se forme dans cette circonstance est de l'acide formobenzoïlique dont nous parlerons plus bas. La formation accidentelle de cet acide s'explique aisément si l'on considère que l'essence d'amandes amères brute renferme plus ou moins d'acide cyanhydrique qui, sous l'influence de l'eau et de l'acide sulfurique, se change en sulfate d'ammoniaque et en acide formique qui, à l'état naissant, s'unit à l'essence pour former l'acide formobenzoïlique.

Acide formo-benzoïlique.

5926. Cet acide dont nous avons signalé plus haut la formation, s'obtient par l'évaporation de l'eau distillée d'amandes amères à laquelle on a préalablement ajouté une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

Cet acide reste après l'évaporation sous forme de grumeaux cristallins. Il est mêlé de sel ammoniac dont on peut le séparer très facilement en traitant le résidu par l'éther qui ne dissout que le nouvel acide.

Cet acide est blanc, très soluble dans l'eau, d'une saveur fortement acide; il neutralise parfaitement les bases, et forme avec les oxydes d'argent et de cuivre des sels cristallins, grenus, peu solubles; il décompose les acétates, les benzoates et les formiates; chauffé à l'état sec, il fond dans son eau de cristallisation et se décompose entièrement à une plus forte chaleur en laissant un résidu considérable de charbon et en dégageant une odeur prononcée d'aubépine.

La composition de l'acide cristallisé est la suivante :

C^{32}.....	1200	63,14
H^{16}.....	100	5,27
O^{6}......	600	31,59
	1900	100,00

Dans les sels de cuivre et d'argent, où il est à l'état anhydre, sa formule est $C^{32} H^{14} O^{5}$; d'où l'on voit que l'acide cristallisé retient un atome d'eau.

La formation de cet acide s'explique aisément, il suffirait de répéter ce que nous avons dit plus haut en parlant de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'amandes amères. Du reste, les expériences suivantes mettent cette composition hors de doute.

Quand on chauffe une dissolution de cet acide avec du peroxyde de manganèse, il est instantanément décomposé; une vive effervescence se manifeste, il se dégage de l'acide

carbonique, et il distille de l'hydrure de benzoïle parfaitement pur. Chauffé avec de l'acide nitrique, la dissolution dégage de l'acide nitreux et de l'acide carbonique; il distille en même temps de l'hydrure de benzoïle, et après le refroidissement de la liqueur acide, on obtient une grande quantité de beaux cristaux d'acide benzoïque.

Quand on fait passer un courant de chlore dans la dissolution du même acide mêlé d'un excès de potasse entièrement exempte d'acide carbonique, il se produit du carbonate ou du bicarbonate de potasse et du benzoate de potasse.

Il est facile de voir qu'il y a beaucoup d'analogie entre l'acide formobenzoïlique et l'acide cinnamique.

Acide sulfo-benzoïque.

5927. L'acide sulfo-benzoïque, dont nous devons la découverte à M. Mitscherlich, s'obtient en faisant réagir à une douce chaleur l'acide sulfurique anhydre sur l'acide benzoïque cristallisé réduit en poudre. Quand la réaction est accomplie, on ajoute à la matière sept à huit fois son poids d'eau, et on neutralise la liqueur par le carbonate de baryte. Le sulfo-benzoate étant séparé du sulfate par la filtration, est décomposé par l'acide sulfurique étendu, qui en précipite toute la baryte. On filtre la liqueur, et après l'avoir évaporée à feu nu, on la place dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré. De cette manière, on peut obtenir l'acide à l'état cristallin.

Les cristaux de cet acide sont confus, incolores, déliquescents, et possèdent une saveur très acide. On peut les chauffer jusqu'à 150° sans qu'ils s'altèrent; mais à une température un peu supérieure, ils se décomposent. Les acides nitrique et chlorhydrique ne les altèrent pas, même à chaud.

L'acide sulfo-benzoïque forme deux classes de sels : les sels neutres contiennent deux équivalents d'oxyde métallique; les sels acides séchés à 100°, contiennent un équiva-

lent d'acide métallique et un équivalent d'eau. La composition de cet acide est représentée par la formule :

$$SO^3, C^{28}H^8O^3 + H^2O$$
$$(SO^2)$$

Acide nitro-benzoïque.

5928. L'acide benzoïque traité par un excès d'acide nitrique concentré et bouillant, s'y dissout en prenant une couleur rouge et en dégageant du bi-oxyde d'azote. Si l'on maintient l'ébullition pendant plusieurs heures, la formation de ce gaz diminue constamment, cesse enfin, et la coloration disparaît. La dissolution refroidie laisse déposer des cristaux qui ont l'apparence de l'acide benzoïque. La masse entière finit par se convertir en cristaux; en traitant celle-ci par l'eau bouillante, et faisant subir au produit plusieurs cristallisations, on obtient un acide que nous désignerons sous le nom d'acide nitro-benzoïque, en raison de son origine et de sa composition.

Cet acide peut encore s'obtenir en traitant d'autres substances par l'acide nitrique; beaucoup d'entre elles commencent par fournir de l'acide benzoïque qui est attaqué par l'action ultérieure de l'acide nitrique. L'huile de cannelle et l'acide cinnamique, par exemple, fournissent d'abord de l'acide benzoïque par l'action de l'acide nitrique d'après mes propres expériences; avec ces corps, la production de l'acide nitro-benzoïque est d'autant plus facile que l'acide nitrique est plus concentré, de manière que l'acide étendu doit seul être employé quand on veut obtenir à leur adie l'acide benzoïque.

Cet acide, à l'état cristallisé, possède la composition suivante :

C^{28}........	1070,1	50,73
H^{10}........	62,5	2,96
Az^2........	177,0	8,39
O^8........	800,0	37,92
	2109,6	100,00

A l'état sec, tel qu'il existe dans le sel d'argent, il renferme :

C^{28}........	1070,1	53,58
H^{8}........	50,0	2,51
Az^{2}........	177,0	8,87
O^{7}........	700,0	35,04
	1997,1	100,00

ce qui démontre clairement que ce composé doit être considéré comme de l'acide benzoïque qui a perdu un équivalent d'hydrogène et gagné à sa place un équivalent de vapeur nitreuse.

La formule rationnelle de ce composé devient alors :

$$C^{28}H^{8}O^{3} + H^{2}O$$
$$(Az^{2}O^{4})$$

Cet acide, à l'état de pureté, possède les propriétées suivantes. Obtenu par le refroidissement de la dissolution aqueuse, il se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, composée de cristaux accolés. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante, et se présente sous la forme d'une huile pesante, si la quantité d'eau ne suffit pas pour le dissoudre; il partage cette propriété avec l'acide benzoïque. Il est très peu soluble dans l'eau à la température ordinaire. A 10° il en exige 400 parties; à 100° l'eau en dissout la dixième partie de son poids; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément. Ces dissolutions ont une réaction acide très prononcée.

Chauffé à 100°, il ne perd rien; à 127°, il fond; à partir de 110°, il commence à se sublimer; s'il est parfaitement pur, il se sublime sans altération; mais quand il est coloré, il laisse un résidu de charbon. L'acide sublimé est parfaitement blanc et se présente alors en aiguilles fines. Sa vapeur est piquante et provoque la toux. On peut le sublimer dans une atmosphère de chlore, sans qu'il éprouve d'altération. En dissolvant l'acide sublimé dans une dissolution aqueuse de chlore, les cristaux qui se forment alors pos-

sèdent les mêmes propriétés qu'avant cette opération ; ils ne contiennent pas de chlore ; mais pendant l'évaporation, on s'aperçoit d'une légère odeur de nitro-benzine.

L'acide nitro-benzoïque se dissout dans l'acide nitrique concentré sans se décomposer ; par le refroidissement il s'en sépare sous forme de petits cristaux. L'acide chlorhydrique le dissout à la chaleur de l'ébullition et le laisse déposer sous forme cristalline par le refroidissement. L'acide sulfurique, à la température ordinaire, le dissout sans se colorer. En chauffant la dissolution, une petite quantité d'acide se sublime, et vers le point d'ébullition de l'acide sulfurique, la liqueur prend une couleur d'un beau rouge. Il semble se former dans cette circonstance une combinaison particulière ; car, en neutralisant la liqueur sulfurique étendue d'eau par le carbonate de baryte, on obtient outre le sulfate de baryte un sel soluble de cette base, qui ne paraît pas être du nitro-benzoate.

Nitro-benzoates. L'acide nitro-benzoïque est un acide puissant ; il se combine facilement avec les bases et sépare plusieurs acides de leurs sels. Les nitro-benzoates sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool ; ils cristallisent, détonnent par la chaleur, et donnent de la nitro-benzine par une chaleur modérée, mais en noircissant. On les prépare directement ou bien par double décomposition.

Nitro-benzoate de chaux. Ce sel s'obtient en faisant bouillir une dissolution aqueuse d'acide nitro-benzoïque avec de la craie réduite en poudre ; la liqueur filtrée et évaporée donne par le refroidissement des cristaux blancs et peu brillants. Le sel desséché à l'air libre ne perd rien à 120° ; il renferme :

Acide anhydre.....	77,46	.... 1 at.
Chaux...........	13,81	.... 1 at.
Eau.............	8,73	.... 2 at.
	100,00	

A 190° il perd ses deux atomes d'eau. En chauffant ce sel à une température un peu supérieure, il fond, noircit, dégage l'odeur de la nitro-benzine, et finit par détonner.

Nitro-benzoate de baryte. On prépare ce sel de la même manière que le précédent. On obtient de beaux cristaux en laissant refroidir une dissolution chaude. Les cristaux possèdent un très grand éclat, qu'ils ne perdent pas entièrement par la dessiccation.

L'analyse du sel cristallisé conduit à la formule :

$$\underset{(Az^2O^4)}{C^{28}H^8O^3}, BaO + 4H^2O$$

Nitro-benzoate de strontiane. Il se prépare comme les précédents. Sa dissolution, évaporée jusqu'à pellicule, donne des cristaux en forme de barbes de plumes, qui présentent peu d'éclat.

Nitro-benzoate de potasse. Ce sel s'obtient directement; suivant le degré de concentration des liqueurs, on obtient de petits cristaux, ou bien une masse uniforme ayant l'aspect du savon. Chauffé sur une plaque de platine, ce sel commence par fondre, lance des étincelles, se divise très rapidement en branches noires et tordues, qui ont une longueur de 3 à 4 pouces; en même temps, il donne une très grande quantité de nitro-benzine.

Nitro-benzoate de soude. Il se prépare de la même manière que le précédent, et possède des propriétés analogues.

Nitro-benzoate d'ammoniaque. On le prépare en évaporant une dissolution de l'acide dans l'ammoniaque; il cristallise en aiguilles blanches, qui possèdent quelque éclat. En le sublimant sur une lame de platine, il donne de la nitro-benzine; en le chauffant avec précaution, il ne se décompose pas.

Il renferme :

$$2\underset{(Az^2O^4)}{C^{28}H^8O^3}, Az^2H^6 + 2H^2O$$

C'est donc un sel acide qui se forme dans cette circonstance.

Nitro-benzoate de zinc. Ce sel présente la composition suivante :

$$\underset{(Az^2O^4)}{C^{28}H^8O^3}, ZnO + 5H^2O$$

Nitro-benzoate de fer. Pour obtenir ce sel, il faut verser une dissolution de chlorure de fer dans une dissolution bouillante d'acide nitro-benzoïque. Il se précipite alors sous la forme d'une poudre rouge volumineuse, qu'on doit exprimer et sécher à l'air. Il ne se dissout pas dans l'eau, même bouillante. C'est un sel anhydre, qui renferme :

Acide anhydre....	83,33	.... 3 at.
Oxyde de fer......	16,67	.... 1 at.
	100,00	

Le *nitro-benzoate de cuivre* possède la composition suivante :

$$\underset{(Az^2O^4)}{C^{28}H^8O^3}, CuO + H^2O$$

Nitro-benzoate d'argent. Ce sel s'obtient par double décomposition. Il est un peu soluble et cristallise en feuilles nacrées ; il est anhydre et inaltérable à l'air. A 120°, il se sublime un peu d'acide, et le sel devient gris comme le benzoate placé dans les mêmes circonstances ; chauffé à 250°, dans un appareil fermé, il fait explosion et donne des produits inflammables, parmi lesquels on reconnaît la nitrobenzine, qu'on obtient à l'état de pureté en séparant la matière oléagineuse de l'eau acide, la lavant à l'eau, et la distillant avec du carbonate de chaux et de l'eau ; on se débarrasse ensuite de l'eau par le chlorure de calcium. Le nitro-benzoate d'argent renferme :

Acide anhydre.....	57,91	.... 1 at.
Oxyde d'argent....	42,09	.... 1 at.
	100,00	

Acide brômobenzoïque.

5929. Cet acide s'obtient, d'après M. Péligot, en introduisant un tube ouvert rempli de brôme dans un flacon renfermant du benzoate d'argent sec. Le brôme s'évapore à la température ordinaire et il est immédiatement absorbé par le benzoate; dès qu'il se manifeste des vapeurs rouges permanentes, l'opération est terminée. En traitant le produit de la réaction par l'éther, celui-ci dissout l'acide bromo-benzoïque et laisse un résidu de bromure d'argent. L'acide, ainsi obtenu, contient toujours une petite quantité d'acide benzoïque et une matière huileuse qui le colore. Pour le purifier, on le sature par de la potasse, et après avoir décoloré la dissolution par le charbon animal, on la décompose par l'acide nitrique étendu, qui met l'acide pur en liberté.

A l'état de pureté, cet acide est incolore, fond à 100° et se sublime à 150°, en laissant un résidu charbonneux. Il est très peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'esprit de bois le dissolvent facilement; il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse, verte sur les bords.

Il est représenté par la formule :

$$C^{28} H^{9} O^{4} + H^{2} O$$
$$(Br)$$

L'acide brômo-benzoïque se combine avec les alcalis, les terres, les oxydes de cobalt, de zinc et d'argent, en formant des sels solubles et généralement incristallisables; ceux de plomb, de cuivre et de peroxyde de fer sont entièrement insolubles.

Appendice à la benzoïne.

5930. Lorsqu'on fait passer dans la benzoïne fondue un courant de chlore, ou lorsqu'on fait bouillir cette substance pendant quelque temps avec de l'acide nitrique concentré, elle perd un équivalent d'hydrogène sans rien gagner, et

se transforme en un produit qui possède la même composition en centièmes que le benzoïle, radical hypothétique des combinaisons benzoïques.

Cette substance, que l'on désigne sous le nom de benzile, est pourtant bien distincte du benzoïle. Considérée à l'état de pureté, elle est solide, jaune de soufre, insipide; elle croque sous la dent, elle est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool et l'éther et susceptible de donner des cristaux d'un assez grand volume en se séparant de ces dissolvants. Elle se volatilise sans altération à une température élevée.

Elle renferme :

C^{28}.....	1070	79,55
H^{10}.....	75	5,57
O^{2}	200	14,88
	1345	100,00

Une dissolution aqueuse de potasse ne l'altère point, mais traitée par une dissolution alcoolique de cette base, elle est décomposée, en produisant un acide particulier que nous désignerons sous le nom d'acide benzilique.

On obtient ce nouvel acide en dissolvant à l'aide de l'ébullition le benzile dans une solution assez concentrée de potasse dans l'alcool. La liqueur devient violette, et l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que cette couleur disparaisse. On ajoute alors du benzile, et on ne s'arrête qu'un moment avant que la liqueur cesse d'avoir une réaction alcaline. On évapore à siccité au bain-marie, et on place le sel sous une cloche dans laquelle on entretient une atmosphère d'acide carbonique pour carbonater l'excès d'alcali qu'on peut alors séparer du benzilate formé au moyen de l'alcool. On se débarrasse de l'alcool par la distillation, on reprend le sel par l'eau, on le décolore par du charbon animal, et l'on concentre la dissolution jusqu'à cristallisation.

En décomposant ce sel par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, l'acide benzilique se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles longues et transparentes qui renferment de l'eau; il ne reste qu'une quantité insignifiante de l'acide dans l'eau mère. L'acide benzilique fond à 120° sans perdre de son eau; à une température plus élevée, il se colore en rouge et abandonne des vapeurs violettes qui se condensent sous forme d'une huile rouge carmin; il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Chauffé à l'air, il répand une odeur particulière, s'enflamme, brûle avec une flamme fuligineuse, et laisse un résidu de charbon. Il est très peu soluble dans l'eau froide, soluble au contraire dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. La dissolution alcoolique possède un goût amer presque métallique. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en lui communiquant une belle couleur rouge carmin. La couleur disparaît, quand on ajoute de l'eau et reparaît par la concentration.

Il renferme :

C^{56}....	2142	74,05
H^{24}....	150	5,18
O^{6}....	600	20,76
	2892	100,00

L'acide anhydre, tel qu'il existe dans le sel d'argent, a pour formule $C^{56} H^{22} O^{5}$, d'où l'on voit que l'acide cristallisé retient un atome d'eau.

Le benzilate de potasse se présente sous la forme de grands cristaux transparents, dont la forme n'a pas été déterminée; il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, il est insoluble dans l'éther. Ce sel est anhydre, il fond à 200° et se solidifie de nouveau par le refroidissement. Soumis à la distillation sèche, il produit une huile volatile incolore dont l'odeur rappelle celle de la naphtaline. On peut la soumettre à une seconde distillation, sans qu'elle se dé-

compose ; elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Le benzilate de plomb se présente sous forme d'une poudre cristalline, blanche, anhydre, un peu soluble dans l'eau bouillante. Il fond à 100°, en un liquide rouge, et produit par la distillation sèche la même huile rouge que l'acide donne en pareil cas.

Le benzilate d'argent est anhydre, il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, un peu soluble dans l'eau bouillante. Ce sel ne perd pas de son poids à 100°, mais devient bleu ; à une température plus élevée, il devient rouge, et produit l'huile rouge dont nous avons déjà parlé.

Cette huile rouge qu'on obtient par la distillation de l'acide supporte une seconde distillation sans s'altérer. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et n'est précipitée qu'imparfaitement de cette dissolution par l'eau. La potasse, l'ammoniaque et l'acide nitrique font disparaître cette couleur rouge, mais elle est inaltérable par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

L'hydrure de benzoïle pur ne donne pas naissance à la moindre trace de benzoïne. Il se transforme au contraire facilement, en ce produit, par l'addition d'une petite quantité de cyanure de potassium. En traitant l'huile d'amandes amères brute, qui contient une quantité notable d'acide cyanhydrique par une dissolution alcoolique de potasse saturée, toute la liqueur se prend au bout de quelques minutes en une masse solide, jaune, cristalline, qui n'est que de la benzoïne mélangée d'une très petite quantité de substance résineuse formée par la réaction de la potasse sur l'alcool. On obtient la benzoïne pure en faisant cristalliser le produit précédent, à plusieurs reprises, dans l'alcool. La quantité de la benzoïne obtenue par ce procédé est presque égale à la quantité d'huile d'amandes amères employée.

Toutes les huiles d'amandes amères ne fournissent pas la même quantité de benzoïne, ni au même degré de pureté; cela dépend de la proportion d'acide cyanhydrique qu'elles renferment et de leur état plus ou moins récent.

En faisant réagir l'ammoniaque liquide sur la benzoïne, il se forme une matière qui présente la même composition que l'hydrobenzamide, mais avec des propriétés différentes.

SALICINE.

Leroux. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 43, p. 440.

Pelouze et J. Gay-Lussac. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 220.

Braconnot. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 296.

Peschier. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 418.

Buchner. *Journal de pharm.*, t. 16, p. 242.

Mulder. *Comptes rendus de Berzelius*, 1840.

Piria. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 69, p. 281.

J. Dumas. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 69, p. 326.

Pagenstecher. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 69, p. 331.

Ettling. *Ann. de chim. et de phys.*, 3e Série; t. 1, p. 493.

Lôwig. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 61, p. 219.

5931. La salicine est une substance fébrifuge qui a été découverte en 1830 par M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, dans l'écorce du saule (*salix helix*). Bientôt après M. Braconnot l'a retirée de l'écorce des *salix amygdalina et fissa* et de celle des *populus tremula* (tremble ordinaire), *alba*, *græca;* mais il n'en a pas trouvé de traces dans l'écorce des *salix capræa*, *viminalis*, *babylonica*, *bicolor*, *incana*, *daphnoïdes*, *russiliana*, *alba*, *triandra*, *fragilis*, et dans celles des *populus angulosa*, *nigra*, *virginiaca*, *monilifera*, *grandiculata*, *fastigiata*, *balsamea*.

La salicine n'appartient donc qu'à quelques espèces de saules et de peupliers; elle accompagne dans le tremble deux autres substances que M. Braconnot y a observées, et dont nous parlerons plus loin.

La salicine se présente ordinairement sous forme de cristaux blancs, très ténus et nacrés. MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac l'ont observée en aiguilles prismatiques, et M. Braconnot en petites lames rectangulaires, dont les bords paraissaient taillés en biseau.

Sa saveur est très amère et rappelle l'arôme de l'écorce de saule.

Sa fusion a lieu un peu au delà de 100°, sans qu'elle perde d'eau. Par le refroidissement, elle se prend en une masse cristalline; chauffée un peu plus fortement, elle devient d'un jaune citrin et cassante comme une résine; à une température suffisamment élevée, elle se décompose en donnant beaucoup d'huile empyreumatique, ainsi qu'une substance que nous étudierons plus loin, sous le nom d'hydrure de salicyle.

100 parties d'eau dissolvent 5,6 parties de salicine à 19°,5; elle est beaucoup soluble dans l'eau chaude; il paraît même que l'eau bouillante la dissout en toutes proportions. L'alcool en opère aussi la dissolution, mais l'éther et l'huile essentielle de térébenthine sont sans action sur elle. La solution aqueuse de salicine n'est précipitée ni par l'acétate de plomb neutre ou basique, ni par la gélatine, ni par l'infusion de noix de galle.

Les dissolutions alcalines bouillantes n'altèrent pas la salicine; il en est de même de l'acide acétique. Les acides chlorhydrique et azotique concentrés ne font que la rendre plus soluble à la température ordinaire; mais, à chaud, l'acide azotique la décompose en donnant de l'acide *picrique* et de l'acide oxalique; l'acide chlorhydrique la résinifie; tel est aussi le genre d'altération que lui fait éprouver l'acide sulfurique bouillant et étendu d'environ deux à trois fois son poids d'eau. Quant à l'acide sulfurique concentré, il l'attaque à froid, la dissout, se colore en rouge pourpre, et laisse déposer par l'addition de l'eau, une matière rougeâtre, insoluble dans l'acide sulfurique affaibli,

mais soluble dans l'eau à laquelle elle communique une teinte d'un rouge foncé.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'oxyde puce de plomb une dissolution de salicine, celle-ci est décomposée ; il se produit du formiate de plomb et une combinaison de salicine et d'oxyde de plomb, dont nous parlerons tout à l'heure.

La salicine s'extrait facilement de la décoction d'écorce de tremble, en y versant un petit excès de sous-acétate de plomb, filtrant la liqueur et y ajoutant assez d'acide sulfurique pour précipiter l'excès de plomb. Cette liqueur, traitée par le noir animal, et filtrée bouillante, laisse déposer la salicine à l'état cristallin par le refroidissement. Une ou deux nouvelles cristallisations suffisent pour amener cette substance à l'état de pureté.

Il résulte des expériences de M. Piria que les acides, l'ammoniaque, ainsi que les oxydes du plus grand nombre des métaux, ne se combinent pas avec la salicine ; l'oxyde de plomb est le seul des corps nombreux que ce chimiste a essayés, qui puisse s'unir directement avec elle.

Pour obtenir ce composé, il suffit de verser quelques gouttes d'ammoniaque dans une dissolution concentrée et chaude de salicine ; on ajoute ensuite, goutte à goutte, de l'acétate de plomb tribasique qui occasionne un précipité blanc volumineux; on arrête l'addition du sel de plomb, lorsque la moitié environ de la salicine est précipitée. Le dépôt, recueilli sur un filtre et lavé à l'abri du contact de l'air avec de l'eau précédemment bouillie, constitue la combinaison de salicine et d'oxyde de plomb.

Le salicinate de plomb ainsi obtenu, se présente sous forme d'une poudre blanche, légère, qui ressemble à l'amidon. Sa saveur douçâtre et amère à la fois rappelle celle de ses composants. Il est soluble dans l'acide acétique et dans une dissolution de potasse. Les acides, même les plus faibles, le décomposent avec la plus grande facilité, en met-

tant en liberté la salicine, qu'on en peut retirer à l'état cristallisé par un traitement convenable. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge intense, semblable à celle qui se développe par le contact de l'acide avec la salicine. Le salicinate de plomb ne perd pas d'eau, quand on le chauffe à une température de 200 degrés.

L'analyse de la salicine anhydre donne

C^{42}....	1607,24	60,49
H^{26}....	149,76	5,63
O^{9}....	900,00	33,88
	2657,00	100,00

La calcination du salicinate de plomb fournissant

1 at. salicine anhydre...	2657,0	38,8
3 at. oxyde de plomb...	4183,5	61,2
	6840,5	

On voit que ce sel renferme un atome de salicine anhydre et trois atomes de protoxyde de plomb.

La salicine cristallisée renferme

C^{42}....	1607,24	55,76
H^{28}....	174,72	6,06
O^{11}....	1100,00	38,18
	2881,96	100,00

Dans cet état, elle contient donc deux atomes d'eau.

L'action des acides sur la salicine a été étudiée en partie par M. Braconnot. Ce chimiste a trouvé que la salicine traitée à chaud par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, donne par le refroidissement de la liqueur une matière que l'aspect et la forme de ses cristaux éloigne de la salicine, mais M. Piria, qui l'a soumise à un examen approfondi, n'a pu découvrir la moindre différence entre elle et la salicine elle-même. L'acide sulfurique, l'acide nitrique, les alcalis, etc., se comportent avec elle de la

même manière qu'avec la salicine. Enfin, son analyse donne les nombres suivants :

Carbone.......	55,76
Hydrogène.....	6,06
Oxygène.......	38,18
	100,00

ce qui conduit à la composition qu'on a trouvée précédemment pour la salicine cristallisée, proprement dite.

M. Braconnot fait voir aussi que l'acide sulfurique plus concentré et l'acide hydrochlorique, changent la salicine avec laquelle on les met en contact, en une espèce de résine qui se précipite sous forme d'une poudre blanche par l'addition de l'eau; M. Piria a constaté le même résultat, et il a donné au corps obtenu le nom de *salirétine*, qui rappelle à la fois sa nature et son origine. Sa couleur est un peu variable, suivant le degré de pureté de la salicine employée, et suivant la concentration de l'acide. En général, plus l'acide est dilué, et plus le produit qu'on obtient a les caractères d'un corps pur. Sa formation est accompagnée de celle d'une grande quantité de sucre de raisin.

La salirétine est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque; soluble, au contraire, dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique concentré. L'eau la précipite de ses dissolutions, la potasse et la soude caustiques dissolvent aussi la salirétine, et la dissolution n'est pas précipitée par l'eau. Les acides la précipitent sous forme d'un corps gélatineux blanc. L'acide carbonique, lui-même, opère cette décomposition.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec la salirétine la colore en rouge de sang. L'acide nitrique concentré la transforme, à l'aide de l'ébullition, en acide carbazotique, sans acide oxalique.

L'analyse de ce produit fournit les nombres suivants :

Carbone.....	72,96
Hydrogène...	5,83
Oxygène	21,21
	100,00

5932. *Action du chlore sur la salicine.* Quand on fait arriver un courant de chlore dans la salicine délayée dans l'eau, celle-ci commence par se dissoudre; en même temps la liqueur devient foncée, acide et se colore en jaune orangé. En continuant à faire passer du chlore, il arrive une époque où la solution se trouble, tout d'un coup, par la production d'une matière jaune, cristalline, qui apparaît dans le sein de la liqueur. Cette substance, séparée du liquide par filtration, lavée à l'eau froide et séchée, se présente sous forme d'une masse jaune, nacrée, composée de cristaux microscopiques. Elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, plus soluble dans l'alcool aqueux. Son odeur est désagréable et particulière. Sa saveur est poivrée et rappelle son odeur. Chauffée dans une cornue, elle fond d'abord en un liquide jaunâtre et se décompose ensuite. A la distillation, il passe une eau acide contenant de l'acide hydrochlorique, et en outre, une matière huileuse presque incolore. Dans la cornue, il reste du charbon.

L'analyse de cette matière a donné :

C^{42}....	1607,24	42,94
H^{24}....	149,76	4,00
Ch^{4}....	885,30	23,65
O^{11}	1100,00	29,41
	3742,30	100,00

D'où il résulte que, sous l'influence du chlore, la salicine perd quatre atomes d'hydrogène et gagne quatre atomes de chlore.

Si au lieu d'opérer comme nous venons de le dire, on chauffe le mélange dans lequel le chlore arrive à une température de 60° environ, pendant toute la durée de l'opération, il se produit un liquide oléagineux, rouge, qui se rassemble au fond. Cette nouvelle matière, après s'être refroidie, présente la consistance de la térébenthine; elle possède une saveur âcre et poivrée comme celle de la substance précédemment décrite, elle est insoluble dans l'eau et dans les acides. Elle se dissout, au contraire, dans l'alcool, l'éther et dans les dissolutions alcalines.

Cette matière, après avoir été desséchée par un séjour prolongé dans le vide à côté de l'acide sulfurique, présente la composition suivante :

C^{42}....	1607,24	38,61
H^{17}....	106,08	2,55
Ch^{7}....	1549,27	37,22
O^{9}.....	900,00	21,62
	4162,59	100,00

L'examen de cette formule indique que la salicine se déshydrate pendant cette réaction, et que la salicine anhydre, perd à son tour, sous l'influence du chlore, sept atomes d'hydrogène qui sont remplacés par un nombre égal d'atomes de chlore.

SALICYLE.

5933. L'action que quelques corps oxydants exercent sur la salicine, est sans contredit des plus remarquables que la chimie nous offre; elle a présenté des résultats tout à fait inattendus.

On savait, d'après les expériences de Dœbereiner sur la production de l'acide formique, que la salicine, ainsi que le plus grand nombre des matières organiques connues, donne de l'acide formique et de l'acide carbonique, lorsqu'on la traite par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu. Mais en faisant usage d'un mélange de

bichromate de potasse et d'acide sulfurique comme agent d'oxydation, outre l'acide carbonique et l'acide formique qu'on obtient, comme dans le cas précédent, il se produit une autre matière fort remarquable, qui présente une très grande ressemblance avec les huiles essentielles. M. Piria a donné à ce corps le nom d'*hydrure de salicyle*, pour rappeler son analogie avec l'essence d'amandes amères. Nous allons voir que l'hydrure de salicyle se comporte en effet de la même manière avec le plus grand nombre des corps.

Le salicyle est un radical hypothétique qui a pour formule $C^{28} H^{10} O^4$, et ses combinaisons se représentent toutes par un équivalent de salicyle uni à un équivalent d'un autre corps. Le benzoïle étant composé de $C^{28} H^{10} O^2$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par l'oxygène. On pourrait envisager le salicyle comme un bioxyde de benzoïle, ou mieux ces deux radicaux comme deux différents degrés d'oxydation d'un carbure d'hydrogène qui aurait pour formule $C^{28} H^{10}$.

Il y a déjà plusieurs années que j'ai émis cette hypothèse, d'après laquelle le benzoïle et l'acide benzoïque anhydre pourraient être regardés comme deux oxydes de ce carbure d'hydrogène hypothétique, auquel j'ai donné le nom de benzogène. Le salicyle et l'acide salicylique seraient deux autres oxydes du benzogène. Le benzogène forme par conséquent, d'après cette hypothèse, quatre combinaisons avec l'oxygène; et, sous ce rapport, il est comparable aux corps simples les mieux connus et en particulier à l'azote; voici quelle serait la série d'oxydation.

$C^{28} H^{10}$ radical.
$C^{28} H^{10} + O$ inconnu.
$C^{28} H^{10} + O^2$, benzoïle.
$C^{28} H^{10} + O^3$, acide benzoïque anhydre.
$C^{28} H^{10} + O^4$, salicyle.
$C^{28} H^{10} + O^5$, acide salicylique anhydre.

Il est certainement très digne de remarque que le benzoïle, qui correspond au deutoxyde d'azote, ait, comme lui, une grande tendance à s'emparer de l'oxygène, et que le salicyle, qui est l'analogue de la vapeur nitreuse, partage avec elle la faculté de jouer le rôle d'un élément à l'égard des autres corps. Tout indique que l'avenir continuera cette assimilation entre les séries nitreuse et benzoïque.

5934. *Hydrure de salicyle.* L'hydrure de salicyle brut se présente sous forme d'une huile colorée en rouge plus ou moins intense, son odeur aromatique et agréable ressemble un peu à celle de l'essence d'amandes amères; une simple distillation suffit pour la priver de sa couleur. L'huile distillée est tout à fait incolore ; mais si on la laisse au contact de l'air ou bien dans des flacons mal bouchés, elle devient promptement rouge. Au reste, sauf la couleur, les autres propriétés de l'huile ne sont pas changées par le contact de l'air. Sa saveur est brûlante et aromatique comme celle des huiles essentielles. L'eau en dissout une quantité assez notable, et la solution aqueuse possède l'odeur et la saveur de l'huile elle-même. Elle est sans action sur le papier de tournesol. Mise en contact avec les sels de peroxyde de fer, elle y produit une teinte violette intense et caractéristique. Cette couleur, à l'abri du contact de l'air, ne subit aucun changement, mais par l'action de l'air ou d'un acide elle devient d'un jaune sale; les sels de protoxyde de fer ou de tout autre métal n'ont pas d'action sur une dissolution aqueuse d'hydrure de salicyle.

L'éther et l'alcool dissolvent l'hydrure de salicyle en toutes proportions ; l'eau le précipite. Sa densité est de 1,1731 à la température de $15^{0},5$; il bout à 196,5 centigr. sous la pression de $0^{m},760$.

L'hydrure de salicyle décompose les carbonates alcalins, même à froid. A l'aide d'une faible chaleur, la décompo-

sition est très manifeste ; l'hydrure est bientôt dissous, et l'acide carbonique se dégage.

Les alcalis caustiques, mis en contact avec l'hydrure de salicyle, se combinent avec lui ; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, et le composé qui en résulte se sépare du liquide alcalin, si celui-ci est suffisamment concentré.

Le chlore et le brôme exercent sur l'hydrure de salicyle une réaction très énergique, accompagnée d'une grande élévation de température et d'un dégagement d'acide chlorhydrique ou brômhydrique. La matière tout entière est convertie en chlorure ou brômure de salicyle.

L'iode se dissout abondamment dans l'hydrure de salicyle, sans agir sur lui ni à froid, ni à chaud.

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement et le change d'abord en nitro-salicyle et ensuite en acide carbazotique.

Pour obtenir l'hydrure de salicyle, on dissout dans une quantité d'eau convenable 4 parties de bichrômate de potasse, et on y ajoute 3 parties d'acide sulfurique ordinaire concentré. D'un autre côté, on dispose une cornue tubulée dans laquelle on introduit toute la quantité de salicine sur laquelle on veut opérer, avec six fois son poids d'eau, et on y adapte un récipient entouré d'eau froide. Lorsque toute la salicine est dissoute par l'action de la chaleur, et que la solution est près d'atteindre son point d'ébullition, on y verse par la tubulure de la cornue, et par petites portions, à la fois, la dissolution de bichrômate et d'acide sulfurique. A chaque addition, il se manifeste une vive réaction : le mélange se colore en vert, par la production du sulfate de chrôme ; en même temps, il distille une eau laiteuse qui contient l'hydrure en suspension. Par le repos, l'hydrure de salicyle se dépose au fond du récipient, d'où on peut le retirer avec une pipette.

M. Ettling regarde l'emploi d'un léger excès d'acide sul-

furique comme indispensable pour retirer tout l'hydrure que la salicine peut donner. Voici les proportions auxquelles il s'est arrêté, comme étant les plus convenables.

3	parties de salicine.	
3	—	bichrômate de potasse.
4 1/2	—	acide sulfurique concentré.
36	—	d'eau.

On mélange intimement le bichrômate avec la salicine, et après y avoir versé les deux tiers de l'eau, le tout étant bien agité dans la cornue, on y ajoute en une fois tout l'acide sulfurique étendu préalablement de l'autre tiers d'eau, et l'on agite de nouveau. Peu à peu, il se manifeste une faible réaction accompagnée d'un léger dégagement de gaz; en même temps, le liquide prend une teinte émeraude et s'échauffe. Dès que cette réaction a cessé, on met la cornue sur le feu et l'on chauffe modérément.

Ainsi que nous l'avons dit, la salicyne traitée par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, ne donne que de l'acide carbonique et de l'acide formique. Il en est de même d'un mélange de peroxyde de plomb et d'acide sulfurique, tandis qu'en substituant le bichrômate de potasse aux peroxydes métalliques, on obtient l'hydrure de salicyle.

Un examen attentif des conditions dans lesquelles la salicine se trouve placée dans ces deux cas, conduit naturellement à regarder l'acide libre comme la cause qui modifie la nature des produits. Lorsqu'on traite la salicine par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, à mesure que le bichrômate est attaqué, il se produit de la potasse et de l'oxyde de chrôme, qui se trouvent en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique et même au delà. Il en résulte du sulfate de potasse et du sulfate de chrôme, qui ne peuvent exercer aucune action sur la matière organique, et l'oxygène à l'état naissant peut donc être regardé comme le seul élé-

ment qui intervienne dans la réaction. Au contraire, dans le cas où la salicine s'oxyde sous l'influence des peroxydes métalliques et de l'acide sulfurique, l'insolubilité du peroxyde employé empêche la réaction d'être instantanée, et la salicine se trouve, pendant toute la durée de l'opération, soumise à l'action simultanée de l'oxygène naissant et de l'acide libre qui, comme nous l'avons déjà démontré, la convertit en salirétine et en sucre. Ces derniers produits, en s'oxydant à leur tour, donnent de l'acide carbonique et de l'acide formique. Ainsi, dans le premier cas, c'est la salicine qui s'oxyde; dans le second, l'oxygène agit sur la salirétine et le sucre.

Voici les expériences sur lesquelles M. Piria a fondé cette conclusion : 1° on sait que les acides libres agissent sur la salicine, qu'ils convertissent en salirétine ; 2° il est facile de s'assurer que la salirétine ne produit pas la moindre trace d'hydrure de salicyle, lorsqu'on la traite par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique; 3° si on distille un mélange de salicine, de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, comme pour préparer l'hydrure, avec la précaution de mettre plus d'acide qu'il n'en faut pour former des composés neutres avec les produits de la décomposition du bichrômate, on obtient à peine quelques traces d'hydrure de salicyle et quelquefois même pas du tout. En même temps, on aperçoit la salirétine produite qui vient surnager le liquide. A partir de cette époque, il est impossible d'obtenir la moindre quantité de produit.

L'hydrure de salicyle, ainsi que son nom l'indique, possède une composition telle qu'on peut l'envisager comme une combinaison de salicyle avec un équivalent d'hydrogène. La composition de celui-ci étant $C^{28} H^{10} O^4$, celle de l'hydrure devient $C^{28} H^{12} O^4$.

Pour avoir l'hydrure de salicyle parfaitement anhydre, il faut le faire digérer sur du chlorure de calcium fondu,

pendant vingt-quatre heures, et distiller l'huile décantée. Ce produit ainsi préparé, soumis à l'analyse, a donné :

C^{28}.........	1070,16........	69,26
H^{12}........	74,88........	4,84
O^{4}.........	400,00........	25,90
	1545,04	100,00

D'après cela, l'hydrure de salicyle est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

La densité de sa vapeur est de 4,276, c'est à dire exactement la même que celle de la vapeur de l'acide benzoïque hydraté ; dès lors chaque volume de vapeur d'hydrure de salicyle renferme :

7	volumes	vapeur de carbone....	= 2,9512
3	*id.*	hydrogène...........	= 0,2064
1	*id.*	oxygène.............	= 1,1026
1	*id.*	hydrure de salicyle.....	= 4,2602

comme l'acide benzoïque cristallisé.

La chimie présente peu de cas d'une isomérie aussi parfaite, où deux matières tout à fait distinctes, ont à la fois la même composition élémentaire, le même poids atomique, et la même condensation de leurs éléments à l'état de vapeur. Nous allons voir aussi que les combinaisons qui résultent de l'union de l'hydrure de salicyle avec les bases, ont la même composition que les benzoates correspondants supposés anhydres.

L'hydrure de salicyle éprouve de la part d'un grand nombre de corps, de profondes altérations d'où résultent des composés nouveaux, mais il n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps. Le chlore, le brôme, les oxydes métalliques lui enlèvent un équivalent d'hydrogène, tandis qu'un équivalent de chlore, de brôme, de métal, entrant à sa place, s'ajoute aux autres éléments de l'hydrure. Dans

l'hydrure de salicyle il y a, par conséquent, un équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé très facilement par un équivalent d'un autre corps, et une autre partie qui se montre moins variable et qui entre dans une foule de combinaisons. C'est cette dernière qu'on a regardée comme un radical composé analogue au benzoïle, ou plutôt au cyanogène; c'est pour rappeler son origine qu'on l'a appelée *salicyle.*

L'hydrure de salicyle serait donc une combinaison du salicyle avec un équivalent d'hydrogène, et aurait pour formule $C^{28} H^{10} O^4, H^2$. Ce corps serait un véritable hydracide à radical composé, comme l'acide hydrocyanique. Les oxydes métalliques agissent sur lui exactement de la même manière. Un équivalent d'hydrogène de l'hydrure enlève l'oxygène de l'oxyde, et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines, ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondants; car on a $C^{28} H^{10} O^3 + M O = C^{28} H^{10} O^4 + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^4 O^4 + H^2$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^4 O^3 + H^2 O$.

Salicylures métalliques.

5935. *Salicylure de potassium.* On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit pour cela de mêler de l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45° B. En agitant le mélange avec une baguette de verre, l'huile se prend en une masse jaune, cristalline, qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre à chaud. Par le refroidissement

de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air, mais à l'état humide, il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme du noir de fumée. Nous reviendrons sur la nature de cette altération (5936).

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium ni à l'état sec, ni à l'état humide; mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet par les sels de peroxyde de fer sans donner de précipité; elle est précipitée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxyde et de peroxyde de mercure, de manganèse, de baryte, etc. Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement neutre au papier.

Salicylure de potassium et d'hydrogène. Ce composé s'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'alcool, et en y ajoutant assez d'hydrure de salicyle, pour qu'une petite quantité de mélange, prise pour essai, dépose par le refroidissement des cristaux aciculaires. Par des lavages convenables, ce sel devient parfaitement incolore. A l'état hu-

mide, il s'altère moins facilement que le salicylure. Il a pour formule :

$$C^{28}H^{10}O^{4},K+C^{24}H^{10}O^{4},H^{2}$$

Le salicyle forme avec le sodium des composés analogues aux deux combinaisons que nous venons de décrire.

Salicylure d'ammonium. En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniaque sur l'hydrure, ces mêmes phénomènes se manifestent; dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes. Ce composé, exposé, soit dans le vide, soit à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté.

Salicylure de baryum. On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de baryum dans une solution concentrée de salicylure de potassium. Le salicylure de baryum se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de baryum cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau surtout à froid.

Ce sel est composé de

C^{28}	1070,16	40,93
H^{14}........	87,36	3,34
O^{6}	600,00	22,96
Ba	856,88	32,77
	2614,40	100,00

Le salycure de baryum renferme deux atomes d'eau de cristallisation; on peut s'en assurer en déterminant la perte que le sel éprouve à 160° dans un courant d'air sec.

Salicylure de cuivre. Le meilleur procédé pour l'obtenir

consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette la combinaison sur un filtre, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant, sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin, qui se compose de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Ce sel renferme :

C^{28}....	1070,16	55,50
H^{10}....	62,40	3,24
O^{4}.....	400,00	20,74
Cu	395,70	20,52
	1928,26	100,00

ACIDE SALICYLIQUE.

5936. Pour l'obtenir, il suffit de chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Ce mélange devient d'un rouge brun, au commencement ; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque entièrement. En même temps, il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoïle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène a cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau, et on y verse de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur le champ en houppes cristallines, qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque.

En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc et cristallisé par le refroidissement du liquide.

Ce composé peut encore s'obtenir, d'après M. Gerhardt, en chauffant la salicyne avec un excès d'hydrate de potasse à une température de 350° à 400°. Lorsque l'opération est convenablement conduite, la salicine se convertit presque entièrement en acide salicylique.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il possède une saveur un peu douçâtre qui irrite la gorge; il rougit avec énergie le papier de tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec lui, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré ne l'altère pas à froid; mais, à peine chauffe-t-on le mélange, qu'il se manifeste une réaction très vive accompagnée de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps, elle prend une couleur jaune puce. Evaporée à consistance sirupeuse, elle est presque incolore. Par le repos, elle laisse déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse offre un ton, de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique possède, d'après M. Gerhardt, la composition de l'acide indigotique, qui ne diffère en effet de l'acide salicylique, qu'en ce qu'un équivalent d'hydrogène y est remplacé par un équivalent de vapeur nitreuse.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par

conséquent $C^{28}\,H^{10}\,O^5 + H^2\,O$. Voici, du reste, les résultats de l'analyse de ce corps.

C^{28}....	1070,16	61,32
H^{12}....	74,88	4,29
O^6.....	600,00	34,39
	1745,04	100,00

On prépare le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique, à la chaleur de l'ébullition. Après avoir chassé l'excès d'ammoniaque, on précipite la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipite sous forme d'une poudre blanche insoluble. Broyé et séché au bain-marie, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

C^{28}....	1070,16	34,70
H^{10}....	62,40	2,02
O^5.....	500,00	47,06
AgO ...	1451,51	47,06
	3084,17	100,00

3937. Lorsqu'on abandonne le salicylure de potassium, un peu humide, au contact de l'air, il s'altère promptement, en se couvrant de taches d'abord vertes, puis tout à fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxygène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxygène finit par disparaître entièrement, sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz exempt d'oxygène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle, lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse; en la traitant par l'eau, à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble

à du noir de fumée. Cette poudre est insipide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et dans les dissolutions des alcalis caustiques. Les acides versés dans ces dernières dissolutions, en précipitent la matière noire douée de toutes ses propriétés. Elle décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans flamme et sans laisser de résidu. On a donné à cette matière le nom d'acide *mélanique* à cause de sa couleur.

Le mélanate d'argent se prépare en faisant digérer l'ammoniaque sur un excès d'acide mélanique et en précipitant la dissolution ammoniacale par le nitrate d'argent parfaitement neutre. Le mélanate d'argent se précipite sous forme d'un dépôt noir et pesant. C'est l'analyse de ce sel qui a servi à établir la composition de l'acide mélanique. La composition du mélanate d'argent s'accorde avec la formule $C^{20} H^8 O^5 + AgO$. On a en effet :

C^{20}....	764,40	27,60
H^8....	49,92	1,73
O^5....	500,00	18,19
AgO...	1451,61	52,48
	2765,93	100,00

L'acide libre a donné :

C^{20}....	764,40	58,16
H^8....	49,92	3,80
O^5....	500,00	38,04
	1314,32	100,00

Quant à la solution aqueuse provenant du traitement de la masse charbonneuse par l'eau, si on l'examine pour savoir ce que sont devenus les autres éléments du salicylure de potassium, on trouve qu'elle est parfaitement neutre au papier, et qu'elle ne renferme pas autre chose que de l'acétate de potasse; d'un autre côté, puisque la quantité d'acide

produite se trouve justement dans le rapport nécessaire pour former un sel neutre de potasse, il en résulte que pour chaque atome de salicylure de potassium, il a dû se produire un atome d'acide acétique. Si, à un atome de salicylure de potassium, on ajoute trois atomes d'oxygène et les éléments de deux atomes d'eau, on a, en effet, un atome d'acide mélanique et un atome d'acétate de potasse. Voici l'équation qui exprime cette réaction :

$$C^{28} H^{10} O^{4}, K + O^{3} + H^{4} O^{2} = C^{20} H^{8} O^{5}$$
$$+ C^{8} H^{6} O^{3} + KO.$$

Chlorure de salicyle.

3938. En faisant arriver un courant de chlore dans l'hydrure de salicyle, à froid, il se manifeste une réaction très vive, accompagnée d'un dégagement abondant d'acide hydrochlorique. Le liquide s'échauffe beaucoup et prend une teinte jaunâtre. En le faisant refroidir après que le dégagement d'acide a cessé, le tout se prend en une masse cristalline un peu jaunâtre. En dissolvant cette masse dans l'alcool, on obtient le chlorure de salicyle parfaitement pur et incolore, sous forme de tables rectangulaires, d'un aspect nacré.

Le chlorure de salicyle est insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et les alcalis fixes. Dans ce dernier cas, la solution est fortement colorée en jaune. Les acides versés dans cette dissolution en précipitent le chlorure de salicyle inaltéré. Sous ce rapport, il diffère complètement du chlorure de benzoïle qui, dans les mêmes circonstances, se convertit immédiatement en acide benzoïque. Le chlorure de salicyle n'est pas décomposé non plus, par une ébullition longtemps prolongée, avec une dissolution très concentrée de potasse; si on verse dans cette dissolution de l'acide nitrique pur, il se précipite du chlorure de salicyle, et dans

la liqueur filtrée on ne trouve pas de chlorure de potassium, lorsqu'on y ajoute du nitrate d'argent.

Le chlorure de salicyle, chauffé sur une lame de platine, fond en un liquide incolore et se volatilise. Si on enflamme sa vapeur, elle brûle avec une flamme verte sur les bords; chauffé en vase clos, il se volatilise presque sans résidu, et se condense dans les parties froides sous forme d'un sublimé blanc comme la neige, composé de longues aiguilles. L'acide sulfurique dissout le chlorure de salicyle à froid en un liquide jaune; l'eau le précipite. Il a une saveur poivrée et une odeur désagréable. Voici les résultats de l'analyse de ce corps :

C^{28}..............	1070,16	54,18
H^{10}..............	62,40	3,16
O^{4}..............	400,00	20,25
Ch^{2}..............	442,65	22,41
	1975,21	100,00

Le chlorure de salicyle se combine directement avec les acides et les oxydes métalliques. La combinaison avec la potasse s'obtient en dissolvant le chlorure de salicyle à chaud dans la plus petite quantité possible d'une dissolution de potasse à 45° B. Par le repos de la solution, la combinaison cristallise en paillettes rouges groupées en masses radiées.

Le composé barytique s'obtient par double décomposition à l'aide de la combinaison précédente. Il a l'aspect d'une poudre jaune, cristalline, et possède une composition qui conduit à la formule

C^{28}....	1070,16	36,50
H^{10}...	62,40	2,12
O^{4}....	400,00	13,66
Ch^{2}...	442,65	15,09
Ba....	956,88	32,63
	2932,09	100,00

L'ammoniaque ne paraît pas se combiner directement avec le chlorure de salicyle, mais il exerce sur lui une action très remarquable que nous décrirons à part.

Brômure de salicyle. Le brômure de salicyle se prépare en mettant le brôme en contact avec l'hydrure de salicyle. Le mélange s'échauffe, et il se dégage beaucoup d'acide hydrobrômique. Par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool. Le brômure de salicyle cristallise en petites aiguilles tout à fait incolores. Ses propriétés ne diffèrent nullement de celles du chlorure de salicyle, et il se comporte exactement de la même manière avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque.

Il renferme :

C^{28}..........	1070,16	42,62
H^{10}..........	62,40	2,48
O^{4}..........	400,00	15,94
Br^{2}..........	978,31	38,96
	2510,87	100,00

5939. *Salhydramide.* On prépare ce corps en dissolvant à froid de l'hydrure de salicyle dans trois ou quatre fois son volume d'alcool, et en y ajoutant une quantité d'ammoniaque aqueuse égale à celle de l'hydrure employé. Il se produit immédiatement des aiguilles jaunâtres, et bientôt le tout se prend en masse. A l'aide d'une douce chaleur celle-ci se dissout complètement, et il se dépose par le refroidissement des cristaux de salhydramide. Si l'on prend moins d'alcool ou bien si l'on ajoute de l'eau à la liqueur chaude et limpide avant qu'elle dépose des cristaux, le mélange se trouble et il s'en précipite une huile jaune brunâtre qui se concrète au bout de quelque temps ; c'est également de la salhydramide.

Cette substance est à peine soluble dans l'alcool froid ; elle se dissout assez rapidement dans cinquante fois son

poids d'alcool bouillant. La solution possède une réaction fortement alcaline. L'eau ne paraît pas dissoudre ce corps. Par la dessiccation au bain marie, il ne perd pas de son poids; à 300°, il fond en une masse jaune brunâtre, et donne un sublimé blanc léger. A une température supérieure, il se charbonne. Sous l'influence des acides et des alcalis, la salhydramide donne de l'hydrure de salicyle et de l'ammoniaque. Ce composé se forme de la même manière que l'hydrobenzamide. Il a pour formule :

C^{28}.....	1070,16	73,14
H^{12}.....	75,00	5,12
$A^{4}/_{3}$....	118,00	8,20
O^{2}......	200,00	13,54
	1463,16	100,00

La formation de la salhydramide peut s'expliquer, en effet, au moyen de l'équation suivante :

$$3(C^{28}H^{12}O^{4}) + 2(Az^{2}H^{6}) = 3(C^{28}H^{12}Az^{4}/_{3}O^{2}) + 6H^{2}O$$

Salhydramidure de cuivre. On obtient ce composé en mélangeant une dissolution très étendue de salhydramide avec de l'acétate de cuivre ammoniacal. La liqueur prend immédiatement une couleur vert-éméraude, et dépose bientôt des lamelles fort brillantes, de même couleur, en même temps que la solution se décolore.

Quand on chauffe ce produit avec des acides concentrés, il se forme un sel de cuivre et un sel ammoniacal, tandis que l'hydrure de salicyle se trouve mis en liberté.

La potasse et l'hydrogène sulfuré ne décomposent le salhydramidure de cuivre que d'une manière incomplète, même après une action de plusieurs heures.

Ce sel a pour formule :

$$C^{84}H^{36}Az^{6}O^{3}, 3CuO$$

D'après cela, le salhydramidure de cuivre se formerait de telle manière qu'un atome de salhydramide se décompose

avec un atome d'ammoniaque et trois équivalents d'oxyde de cuivre, en mettant en liberté trois atomes d'eau.

Le salhydramidure de fer, au moment où il vient d'être préparé, se présente sous la forme de flocons rouges, qui prennent, peu à peu, de l'éclat en devenant grenus.

Ce sel a pour formule :

$$C^{84} H^{36} Az^6 O^3, Fe^2 O^3$$

Salhydramidure de plomb. Il paraît exister deux combinaisons de salhydramide avec l'oxyde de plomb.

L'une s'obtient lorsqu'on mélange une solution neutre d'acétate de plomb avec dix fois son volume d'alcool, et qu'après y avoir versé un peu d'ammoniaque, on y ajoute une solution de salhydramide dans l'alcool ammoniacal, tant que le précipité qui se produit d'abord se redissout dans la liqueur chaude. Par le refroidissement, il se précipite une poudre grenue qui, lavée à l'alcool froid et séchée, présente l'aspect d'un jaune de chrôme foncé.

La seconde s'obtient lorsqu'on mélange le salhydramide avec de l'ammoniaque aqueuse, et qu'on y ajoute ensuite, à froid, la solution d'acétate de plomb. Elle est jaune clair, floconneuse, et devient électrique par le frottement.

5940. *Chlorosamide.* Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur le chlorure de salicyle également sec, le gaz est absorbé et le chlorure se colore en jaune. En très peu de temps il se trouve converti en une masse jaune résinoïde. En même temps, il se dépose de l'eau, sous forme de rosée, dans le bout du tube par lequel le gaz s'échappe. Pour que la réaction soit complète, il faut de temps en temps retirer la masse, la broyer et la soumettre de nouveau à l'action du gaz ammoniac. Ce traitement terminé, on retire la masse jaune, on la dissout dans l'alcool anhydre, ou mieux encore dans l'éther chaud et anhydre. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux jaunes à reflets irisés. M. Piria a donné le nom de *chlorosamide* à ce corps ainsi purifié.

Si, avant de le soumettre à la cristallisation, on le lave à l'eau froide, on ne parvient pas à en retirer de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et la liqueur aqueuse est sans action sur le nitrate d'argent. La matière brute, et le produit purifié par la cristallisation, donnent les mêmes résultats à l'analyse, d'où l'on peut conclure que le corps qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de salicyle est un composé homogène et unique. De là résulte que l'ammoniaque enlève de l'oxygène au chlorure de salicyle et non pas du chlore, car il se produit de l'eau et non pas de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

La chlorosamide est une matière jaune cristallisée en petites paillettes, insipide, presque insoluble dans l'eau. Cependant, ce liquide devient jaune après être resté en contact avec elle. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud. L'alcool anhydre la dissout sans l'altérer; mais l'alcool aqueux et chaud en dégage de l'ammoniaque.

La chlorosamide possède en outre la propriété de régénérer les corps par lesquels elle a été produite, c'est à dire l'ammoniaque et le chlorure de salicyle, en s'appropriant les éléments de l'eau. Pour opérer cette transformation, il suffit de la chauffer dans une liqueur acide ou alcaline. En opérant dans un tube bouché, un peu long, il se produit avec l'acide un sel ammoniacal, et le chlorure de salicyle se condense sous forme d'un sublimé cristallin dans les parties supérieures du tube. Avec une base, il se dégage de l'ammoniaque, et le chlorure de salicyle reste combiné avec l'alcali.

L'analyse de la chlorosamide conduit à la formule :

C^{28}..........	1070,16	56,52
H^{10}..........	62,40	3,30
O^{2}..........	200,00	10,57
$Az^{4/3}$..........	118,00	6,23
Ch^{2}..........	442,65	23,38
	1893,21	100,00

Brômosamide. L'ammoniaque agit sur le brômure de salicyle exactement de la même manière que sur le chlorure, et il en résulte de l'eau et de la *brômosamide*, dont la composition correspond à celle de la chlorosamide. Ces deux matières se ressemblent tellement par leurs caractères et par leurs réactions, qu'il serait presque impossible de les distinguer autrement que par l'analyse. Il nous suffira d'indiquer la composition de la brômosamide :

C^{28}.......	1070,16	44,06	43,56
H^{10}.......	62,40	2,56	2,69
O^{2}.......	200,00	8,25	8,68
$Az^{4/3}$.....	118,00	4,86	5,07
Br^{2}.......	978,31	40,27	40,00
	2428,87	100,00	100,00

3941. *Huile de spiræa.* L'histoire du salicyle, qui offre déjà tant d'intérêt, en acquiert bien davantage, quand on ajoute que l'hydrure de salicyle est identique avec l'huile des fleurs de reine des près, *spiræa ulmaria.*

M. Pagenstecher, de Berne, a le premier fixé l'attention des chimistes sur les propriétés curieuses de l'huile de reine des près.

Quand on distille les fleurs de spiræa, on obtient une eau qui consiste en une véritable dissolution d'hydrure de salycile, accompagnée toutefois de quelques substances étrangères, qu'il est facile d'en séparer et qui n'en masquent pas les propriétés.

En effet, cette eau distillée, lorsqu'elle est suffisamment chargée d'huile, colore les sels de peroxyde de fer, forme du salicylure de cuivre avec l'hydrate de cuivre, donne du chlorure de salicyle avec le chlore, et se montre en un mot entièrement semblable aux dissolutions d'hydrure de salicyle.

L'huile qui se dépose de cette eau distillée consiste pres-

que entièrement, en effet, en hydrure de salicyle. Il est toutefois mêlé d'environ $^1/_{30}$ d'une huile analogue à l'essence de térébenthine.

Ajoutons, enfin, que l'huile de spyræa ne préexiste pas dans les fleurs de cette plante. Elles n'en cèdent pas trace à l'alcool, qui se charge pourtant d'un produit doué de l'odeur des fleurs.

Mais ce produit qui reste après la distillation de l'alcool, n'est coloré par le perchlorure de fer qu'en rouge jaune, et n'est pas troublé par l'eau de baryte, ce qui prouve l'absence de l'huile, quoique ce produit forme avec l'hydrate de cuivre une combinaison verte, mais cristalline et soluble, caractères que l'hydrure de salicyle n'offre pas.

Une étude plus approfondie encore de l'hydrure de salicyle promet à celui qui voudra la reprendre une abondante moisson. Nul doute qu'on ne parvienne bientôt à former les composés $C^{28}H^{10}O$ et $C^{28}H^{10}O^7$, qui manquent à la série.

Nul doute aussi qu'on ne parvienne bientôt à isoler le composé $C^{28}H^{10}$, qui joue dans tous ces corps si bien liés entre eux, le même rôle que l'azote dans les combinaisons de la nature minérale dont il fait partie.

ACIDE INDIGOTIQUE (nitrosalicylique).

3942. C'est ici le lieu de parler de l'acide indigotique qui se rattache évidemment à la série salicylique. En effet, si l'on remplace dans l'acide salicylique un équivalent d'hydrogène par un équivalent de vapeur nitreuse, on obtient, d'après M. Gehrardt, un composé entièrement identique à l'acide obtenu par la réaction de l'acide nitrique sur l'indigo.

Cet acide, découvert par Fourcroy et Vauquelin, fut regardé par eux comme de l'acide benzoïque. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches réunies par une extrémité en groupes d'étoiles. Il a une saveur faiblement acide, amère et astringente; et quand on le chauffe avec précaution, il entre en fusion et se sublime en aiguilles blanches. L'acide indigotique fondu cristallise en tables hexagones bien prononcées. Par l'action de la chaleur, il est partiellement décomposé, et quand on le jette sur un fer rouge, il se volatilise en laissant un charbon qui détonne faiblement, ou brûle avec bruissement. L'acide décomposé par la distillation sèche, dégage du gaz

acide carbonique et du gaz azote, mais il ne donne point d'acide hydrocyanique. Il exige pour se dissoudre 1,000 parties d'eau froide, mais il se dissout en toute proportion dans ce liquide bouillant. Cette dissolution est incolore; elle rougit le papier de tournesol, et colore les sels de peroxyde de fer en rouge; mais elle ne change pas la couleur des sels de protoxyde de fer, et ne précipite pas la solution de gélatine. Cet acide se dissout dans l'alcool.

L'acide nitrique le transforme en acide picrique. Le chlore est sans action sur lui. D'après M. Buff, il se dissout avec une couleur rouge de cuivre, quand il est mis en contact avec le gaz hydrogène naissant, et au bout de quelque temps, la liqueur laisse déposer des flocons d'un rouge bleuâtre tirant sur le violet. Il renferme :

C^{28}....	1050,0....	45,87
H^{10}....	62,5....	2,72
Az^{2}...	177,0....	7,72
O^{10}....	1000,0....	43,69
	2289,5....	100,00

Cette formule peut se décomposer en

$$C^{28}\ H^{8}\ O^{5} + H^{2}\ O$$
$$Az^{2}\ O^{4}$$

Ce qui justifie entièrement ce que nous avons dit plus haut.

Pour obtenir l'acide indigotique, on introduit dans une cornue tubulée munie d'un récipient, 2 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,28, préalablement étendu d'un poids égal d'eau; on chauffe doucement l'acide, et l'on y ajoute peu à peu, et par petites portions, 1 partie d'indigo broyé. L'indigo est décomposé avec violence, et vers la fin de l'opération, on est obligé quelquefois de retirer la cornue du bain de sable. Quand la réaction est terminée et que la masse s'est refroidie, on voit nager à sa surface une substance résinoïde qui contient beaucoup de grains jaunes rougeâtres d'acide indigotique. On recueille cette résine et on la fait bouillir avec de l'eau qui dissout l'acide. La dissolution étant froide, on en sépare la résine, on la mêle avec la liqueur acide de la cornue, et on distille le mélange des deux liqueurs, jusqu'à ce qu'il soit assez concentré pour cristalliser par le refroidis-

sement. Pendant cette distillation, il passe une eau douée d'une odeur d'acide hydrocyanique, et contenant un peu d'acide nitrique et d'acide picrique. Le résidu concentré abandonné à lui-même dans un endroit frais, donne des cristaux d'acide indigotique et d'acide picrique que l'on dissout dans l'eau bouillante. Pendant le refroidissement, l'acide indigotique cristallise en aiguilles déliées, tandis que l'acide picrique reste dissous. Par l'évaporation de l'eau mère, on obtient une nouvelle quantité d'acide indigotique. Quand on décompose l'indigo par un acide très étendu, contenant, par exemple, 10 à 15 p. d'eau sur une partie d'acide fumant, et qu'on y ajoute l'indigo peu à peu, tant qu'on voit qu'il se dissout avec dégagement de gaz, tout devrait se transformer en acide indigotique. Mais lorsqu'on évapore la liqueur, la matière résinoïde apparaît sous forme de gouttes rouges dont la quantité va en augmentant; cependant on en obtient moins que par le premier procédé. L'acide indigotique se dépose de la liqueur acide préalablement débarrassée de la matière résinoïde, sous forme d'aiguilles d'un jaune pâle, qui ne consistent pas en acide pur, mais qui contiennent un peu de résine et un peu d'acide picrique.

Pour purifier l'acide indigotique, on le dissout dans l'eau bouillante, et on mêle la dissolution avec de petites quantités de carbonate de plomb récemment précipité, jusqu'à ce que la liqueur contienne de l'oxyde de plomb dissous. Il se précipite de la résine, de l'acide picrique, et, assez souvent, un peu d'acide indigotique avec l'oxyde de plomb, tandis qu'il reste de l'indigotate de plomb dans la dissolution. Pendant le refroidissement de cette dernière, une grande partie du sel de plomb cristallise, et en évaporant l'eau mère, on en obtient une nouvelle quantité. On dissout dans l'eau bouillante le sel de plomb purifié; on le décompose à la température de l'ébullition, par l'acide sulfurique, et on filtre la liqueur chaude. Pendant le refroidissement, l'acide indigotique se dépose en cristaux déliés, jaunâtres tant qu'ils sont humides, mais blancs à l'état sec. Pour obtenir l'acide parfaitement blanc, il faut décomposer par l'acide nitrique une dissolution saturée à froid d'indigotate de plomb. Dans ce cas, non seulement les cristaux sont blancs, mais l'eau mère elle-même est incolore.

L'acide indigotique peut encore s'obtenir en versant par petites portions de l'acide salicylique cristallisé dans de l'acide nitrique fumant, et ayant soin de refroidir le vase dans lequel la réaction s'opère, l'acide se dissout avec un léger bruissement et coloration en rouge. En ajoutant de l'eau à la liqueur acide, il se sépare une matière résinoïde, qui, traitée par l'eau bouillante, laisse déposer l'acide nitrosalicylique à l'état cristallisé. A l'aide de deux ou trois cristallisations, on l'obtient à l'état de parfaite pureté.

Indigotates. L'acide indigotique chasse l'acide carbonique de ses combinaisons avec les bases. Les indigotates ont une saveur moins amère que l'acide. Quand on les chauffe, ils abandonnent une portion de leur acide et brûlent ensuite avec une espèce de détonation, sans dégagement de lumière; propriété qui les distingue des picrates qui brûlent avec détonation.

L'*indigotate de potasse* cristallise en petites aiguilles d'un rouge orangé, qui ne contiennent point d'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'alcool froid, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant. Il est plus soluble dans l'eau que l'acide indigotique; la dissolution est d'un jaune rougeâtre.

Les *indigotates de soude, d'ammoniaque, de strontiane, de chaux et de magnésie*, sont très solubles et se présentent sous la forme de cristaux rouges ou d'un jaune rougeâtre.

L'*indigotate de baryte* cristallise en belles aiguilles jaunes qui ne contiennent point d'eau de cristallisation.

Avec l'*oxyde de plomb*, l'acide indigotique donne un sel neutre assez peu soluble sous forme de petits cristaux jaunes. On le prépare en décomposant le nitrate neutre de plomb par l'indigotate d'ammoniaque. Si on se sert d'une dissolution de plomb bouillante, on obtient l'indigotate sesquibasique en aiguilles très fines, jaune foncé. Le sel neutre traité par l'ammoniaque laisse une poudre jaune qui constitue l'indigotate bibasique.

L'*indigotate de fer* se dissout avec une couleur rouge, dans l'eau, et cristallise en aiguilles d'un rouge foncé, presque noir. Il se dissout lentement dans l'eau froide. La dissolution saturée est d'un rouge de sang, comme celle du sulfocyanure de fer; une très petite quantité

d'acide indigotique suffit pour colorer en rouge la dissolution d'un sel de peroxyde de fer.

L'indigotate de deutoxyde de cuivre est peu soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante en dissout un peu plus, et laisse déposer l'excès, pendant le refroidissement, sous forme de flocons verts.

L'indigotate de protoxyde de mercure se présente sous forme d'un précipité jaune, soluble dans l'eau chaude.

Indigotate d'argent. Il est un peu soluble dans l'eau, mais peut s'obtenir par double décomposition. Ce sel est jaune, anhydre, et se conserve bien à froid, mais par une ébullition prolongée, il est décomposé, et l'argent est réduit. Si on le prépare à chaud, il cristallise pendant le refroidissement de la dissolution chaude, en aiguilles d'un rouge clair.

POPULINE.

Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 296.

3943. M. Braconnot a désigné sous le nom de *populine* un principe immédiat qu'il a trouvé dans l'écorce du tremble, mais que les feuilles de cet arbre fournissent en plus grande quantité. Pour l'extraire, il suffit de les faire bouillir avec de l'eau, et de verser dans la décoction du sous-acétate de plomb; on obtient un dépôt d'un beau jaune. On filtre la liqueur; on la fait évaporer jusqu'à consistance de sirop clair; par le refroidissement, la populine se sépare sous la forme d'un précipité cristallin, très volumineux, que l'on exprime fortement dans un linge. On le fait chauffer ensuite avec environ cent soixante fois son poids d'eau et un peu de noir animal, et on filtre la dissolution bouillante, qui cristallise sur le champ en une bouillie entièrement formée d'aiguilles soyeuses très fines. Egouttée et desséchée sur du papier gris, cette matière constitue une masse très légère, d'un blanc de neige.

La populine possède une saveur sucrée, analogue à celle de la réglisse. Il faut pour la dissoudre environ deux mille parties d'eau froide. Sa dissolution ne produit aucun changement avec la plupart des sels; toutefois, en la saturant avec du sel marin, la populine s'en sépare entièrement.

La populine est soluble dans soixante-dix fois son poids d'eau bouillante. Elle exige beaucoup moins d'alcool bouil-

lant, qui, en étant saturé, se prend par le refroidissement en masse cristalline. Elle se dissout très facilement à froid dans l'acide acétique concentré, ainsi que dans l'acide nitrique, et peut en être précipitée en grande partie par l'eau; le reste l'est ensuite par les alcalis. Elle donne les mêmes résultats avec l'acide phosphorique; mais concentré, celui-ci la convertit très promptement en résine, même à froid. D'ailleurs, les acides minéraux, plus ou moins affaiblis et chauds, se comportent avec la populine absolument de la même manière qu'avec la salicine; ils la transforment totalement en salirétine.

La populine, traitée par l'acide nitrique, fournit comme la salicine une grande quantité d'acide carbazotique, mais sans indice de la présence de l'acide oxalique.

Chauffée convenablement avec de la potasse, la populine se transforme en acide oxalique.

Exposée au feu, elle se résout en un fluide transparent et incolore, et brûle ensuite avec flamme en répandant une odeur aromatique.

A la distillation, la populine se boursouffle, et donne un produit d'apparence huileuse, qui se concrète et cristallise par le refroidissement. Si on le comprime dans du papier buvard, celui-ci absorbe une huile empyreumatique très âcre, douée d'une odeur d'aubépine très forte, et il reste une matière cristallisée, qui ressemble à l'acide benzoïque.

PHLORIZINE.

De Konninck, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 61, p. 151.
Stas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 69, p. 367.

3944. MM. Stas et de Konninck ont donné le nom de phlorizine à une substance qu'ils ont découverte dans l'écorce de la racine de pommier; elle a été étudiée avec soin par M. Stas.

Pour se procurer la phlorizine, il suffit de faire une décoction aqueuse et concentrée de l'écorce de la racine de pommier, de décanter cette décoction bouillante et d'abandonner celle-ci dans un endroit frais. Par le refroidissement du liquide, la phlorizine se précipite sous forme d'aiguilles soyeuses et jaunâtres. En les traitant une ou deux fois par l'eau et par le charbon animal, on les obtient d'une pureté parfaite.

Ce procédé réussit très bien, lorsqu'on traite une petite quantité d'écorce à la fois, mais il n'en est plus ainsi quand on veut en préparer une grande quantité. C'est que l'écorce de la racine du pommier contient, outre la phlorizine, plusieurs autres substances, et en particulier une matière solide, incolore, incristallisable, d'une saveur extrêmement astringente, qui absorbe rapidement l'oxygène de l'air et qui se convertit en une résine rouge peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, et capable d'empêcher la cristallisation de la phlorizine. Cette matière se détruit par son contact avec l'air pendant le temps nécessaire pour épuiser une grande quantité d'écorce; aussi, les eaux mères contiennent-elles des quantités considérables de cette résine rouge, dont il n'existe pas trace dans l'écorce fraiche.

On obtient au contraire la phlorizine plus facilement et en plus grande quantité, en traitant par l'alcool faible, à une température de 50 à 60°, les écorces fraiches ou sèches de racine de pommier. Après un contact de quelques heures, on décante la liqueur, on en sépare l'alcool par la distillation ; le refroidissement du liquide resté dans la cornue, fournit de la phlorizine moins colorée. Traitée ensuite une ou deux fois par le charbon animal, on l'obtient d'une pureté parfaite.

C'est une matière solide, d'un blanc satiné, d'un aspect différent selon l'état de la dissolution d'où elle provient. Elle se présente en houppes soyeuses formées par des aiguilles fines, lorsqu'elle se dépose d'une dissolution concentrée; elle cristallise au contraire en longues aiguilles plates, brillantes, et contournées, quand on abandonne une dissolution faible à un refroidissement lent. Elle a une saveur amère peu prononcée, suivie d'un arrière goût douçâtre. L'eau froide la dissout à peine; l'eau bouillante la dissout en toute proportion. L'alcool et l'esprit de bois la dissolvent en grande quantité, à toute température. L'éther, même bouillant, n'en dissout que des traces; un mélange d'alcool et d'éther la dissout très bien. Pure, elle n'a aucune action sur les couleurs végétales. La phlorizine renferme :

C^{64}	2448,64	54,2
H^{42}....	262,50	5,8
O^{18}	1800,00	40,0
	4511,14	100,0

La phlorizine s'unit à l'oxyde de plomb ; il suffit de verser dans une dissolution bouillante de phlorizine une dissolution de sous-acétate de plomb, en ayant soin de laisser toujours un grand excès de phlorizine dans la liqueur. Il se fait un précipité blanc qui, lavé par l'eau bouillie, et desséché à la température ordinaire, devient légèrement jaunâtre.

Formé dans une dissolution bouillante, il contient constamment la même quantité de base; mais, le produit-on au milieu de liqueurs portées à des températures diverses, la quantité de base varie de 55 à 60.

Il retient encore de l'eau après avoir été chauffé à 140° dans le vide ou dans un courant d'air sec. Mais à 170°, on en élimine toute l'eau qu'il peut perdre sans se décomposer. Il prend subitement une couleur jaune foncé à 160° environ. Il contient :

C^{64}....	2448,64	26,0
H^{30} ...	87,50	1,9
O^{12}....	00,00	12,9
4PbO..	5578,00	59,2
	9414,14	100,0

La phlorizine soumise à une chaleur de 100° perd son apparence cristalline, en même temps qu'elle laisse échapper de l'eau. A 109°, sa fusion est complète. La matière fondue présente l'aspect d'une résine incolore liquéfiée. Une fois la fusion achevée, la matière se fige malgré l'élévation de la température. A 118°, elle a encore de la mollesse. A 130°, elle est entièrement dure et offre l'apparence de la gomme arabique. En continuant à élever la température, elle fond de nouveau vers 158 à 160°. Ainsi, liquéfiée, on peut élever la température jusqu'à 200°, sans qu'il se présente rien de particulier.

Mais à ce terme, la matière entre en une vive ébullition, laisse échapper encore de l'eau et se colore en rouge très foncé. En élevant la température jusqu'à 330°, on obtient les produits de la décomposition des matières végétales.

Les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, iodhydrique, quel que soit leur état de concentration, dissolvent la phlorizine à froid, sans lui faire subir la moindre altération. Par un contact longtemps prolongé, ces corps la

décomposent en sucre de raisin, et en un autre produit cristallisé la phlorétine qu'on peut obtenir par l'action de tous les acides dilués, les acides nitrique et chrômique exceptés.

Les acides minéraux étendus d'eau et l'acide oxalique lui-même la dissolvent à froid; mais il suffit d'élever la dissolution acide à environ 80 ou 90°, pour voir ces solutions perdre toute leur transparence; il s'en précipite de la phlorétine. La liqueur acide qui reste, neutralisée par une base susceptible de faire un sel insoluble avec l'acide employé, laisse du sucre de raisin après l'évaporation.

L'acide nitrique, soit concentré, soit étendu d'eau, transforme la phlorizine en une substance acide qui ressemble par son aspect à l'oxyde puce de plomb.

3945. *Phlorétine.* La phlorétine est blanche, cristallisée en petites lames, d'une saveur sucrée, presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'éther anhydre; soluble en toute proportion dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique concentré et bouillant, d'où elle se dépose sous la forme de petits grains cristallins.

Chauffée jusqu'à 160°, soit seule, soit en contact avec l'oxyde de plomb, elle ne perd pas d'eau. A 180°, elle fond. Si l'on élève la température au delà, elle se décompose entièrement.

Les acides concentrés, qui ne cèdent pas facilement leur oxygène, la dissolvent tous sans altération. L'acide nitrique concentré ou dilué la détruit en produisant le corps rouge qui résulte de l'action du même acide sur la phlorizine. L'acide chrômique la convertit en acides formique et carbonique. A l'abri du contact de l'air, les dissolutions alcalines la dissolvent toutes sans altération. Ces dissolutions ont une saveur sucrée très prononcée. Au contact de l'air, ces dissolutions en absorbent l'oxygène; la phlorétine qu'elles contiennent se transforme en un corps orangé, qui est probablement le même que celui qui résulte de l'action des bases, de l'air et de l'eau sur la phlorizine.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur la phlorétine, ce gaz est absorbé rapidement, la matière s'échauffe, se liquéfie et se maintient en cet état, aussi longtemps qu'il y a absorption. La saturation faite, la matière se solidifie et demeure amorphe. La phlorétine ne perd pas d'eau, mais prend 13 ou 14 d'ammoniaque pour cent.

Si l'on verse de l'ammoniaque concentrée sur la phlorétine, celle-ci s'y dissout, et se précipite quelques instants après, combinée avec l'ammoniaque, en petits grains brillants et jaunes. Cette combinaison, abandonnée à l'air libre, y perd son ammoniaque. La chaleur chasse également l'ammoniaque de sa solution dans l'eau. Cette dissolution précipite les sels de manganèse, de fer, de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent, etc. Ce composé contient :

C^{48}....	1836	66,2
H^{22}....	137	4,9
O^{8}....	800	28,9
	2773	100,0

Le phlorétinate de plomb est composé de :

$$C^{48}H^{22}O^{8}, 4\,PbO.$$

Comparant maintenant la formule de la phlorizine $C^{64}H^{42}O^{18}$ à celle de la phlorétine $C^{48}H^{22}O^{8}$, on arrive à l'équation suivante :

Phlorizine désséchée. Phlorétine.

$C^{64}H^{36}O^{15} = C^{48}H^{22}O^{8} + C^{16}H^{14}O^{7}$ ou 1/3 d'équivalent de sucre de raisin anhydre.

La décomposition de la phlorizine en sucre de raisin et en phlorétine conduit à se demander si le sucre qui se trouve dans les fruits ne provient pas de l'action décomposante des acides qu'ils renferment, sur des matières analogues à la salicine, ou à la phlorizine, et qui jusqu'ici n'auraient pas encore été isolées ou étudiées.

Acide nitro-phlorétique. L'acide nitrique dilué dissout à froid la phlorizine sans altération. Par un contact prolongé, elle est détruite.

L'acide nitrique concentré la dissout avec dégagement de bioxyde d'azote, d'acide carbonique, et production d'acide oxalique et d'une matière rouge très foncée. Cette matière lavée, dissoute dans un alcali et précipitée de nouveau de la solution alcaline par un acide, constitue l'acide *nitro-phlorétique*. Ce corps est d'une couleur puce, velouté, incristallisable, destructible par une chaleur de 150° avec production de bioxyde d'azote. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides dilués, soluble dans l'alcool, l'esprit de

bois et les alcalis, soluble aussi sans altération dans l'acide sulfurique concentré auquel il communique une couleur rouge de sang. L'acide nitrique concentré le détruit par une longue ébullition en produisant de l'acide oxalique et peut-être de l'acide carbazotique. Il contient :

C^{48}....	1836	55,1
H^{20}....	125	3,7
Az^{2}....	177	5,3
O^{12}....	1200	35,9
	3338	100,0

En comparant cette formule à celle de la phlorétine, on voit que chaque atome de phlorétine perd H^2 et gagne $Az^2\,O^4$.

$$C^{48}\,H^{22}\,O^{8} - H^{2} + Az^{2}\,O^{4} = C^{48}\,H^{20}\,Az^{2}\,O^{12}.$$

Ainsi, l'action primitive de l'acide nitrique sur la phlorizine serait la même que celle des autres acides; l'acide oxalique et l'acide nitro-phlorétique seraient les résultats de l'action consécutive de l'acide nitrique sur le sucre et sur la phlorétine; on aurait donc :

Phlorizine.. { Sucre. Acide oxalique, acide carbonique, eau.
Phlorétine. Acide nitro-phlorétique.

3946. *Phlorizéine.* Lorsqu'on soumet de la phlorizine cristallisée à un courant de gaz ammoniac, elle fond, absorbe 11 à 12 pour cent de ce gaz, et la saturation faite, elle se prend en une masse incolore.

Si on abandonne ce corps au contact de l'air sec, on ne voit apparaître aucun phénomène; mais vient-on à saturer l'air d'humidité ou à mouiller ce composé, on remarque alors que la phlorizine se fonce en couleur; de jaune serin, elle devient orangée, puis rouge, puis pourpre, enfin bleu foncé. Pendant la durée de cette réaction, il y a une forte absorption d'oxygène.

Le produit bleu constitue un véritable sel, le phlorizéate d'ammoniaque ; il n'est pas pur dans la matière, telle que la donne la réaction, mais il peut être séparé des substances qui l'accompagnent, au moyen de l'alcool concentré, pourvu que la masse ne contienne pas un très grand excès d'am-

moniaque. Lorsqu'on a exposé ce produit, pendant quelque temps dans le vide, au dessus de l'acide sulfurique, et qu'on verse la matière, délayée avec une petite quantité d'eau, dans un grand excès d'alcool, on obtient un précipité du plus beau bleu. On en sépare ainsi la phlorizine qui est très soluble dans l'alcool, ainsi qu'une grande partie d'un corps extractiforme qui s'est produit.

Après avoir filtré et lavé la matière par une nouvelle quantité d'alcool, on la comprime entre des doubles de papier joseph, puis on la fait bouillir avec une nouvelle quantité d'alcool presque anhydre, pour enlever les dernières traces de matière soluble dans ce véhicule. Le produit insoluble et coloré étant dissous dans un peu d'ammoniaque caustique et évaporé sous une cloche contenant des fragments de potasse, laisse le phlorizéate d'ammoniaque solide, incristallisable, d'une saveur ammoniacale, d'un bleu pourpre, à reflet cuivreux, inaltérable à l'air sec, très soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une couleur bleue magnifique. Sa solution abandonne de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe, et laisse précipiter de l'acide phlorizéique.

Le phlorizéate d'ammoniaque est insoluble dans l'alcool ou l'esprit de bois, ainsi que dans l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau et de l'ammoniaque. Le chlore le décolore instantanément. Les acides dilués en précipitent une matière rouge tellement intense qu'elle paraît noire. Les acides concentrés, l'acide nitrique excepté, le dissolvent sans altération en le colorant en rouge de sang; les alcalis dégagent de l'ammoniaque de ses solutions, qui restent rouges lorsque l'ammoniaque en est entièrement chassée.

Traité par une matière désoxygénante, ce sel perd instantanément sa couleur. L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque produisent cette réaction, en même temps qu'ils laissent déposer du soufre. Le protoxyde d'étain dissous dans la potasse le décolore également. La solution incolore, exposée au contact de l'air, en absorbe rapidement l'oxygène et reprend sa belle couleur bleue.

La solution bleue, mise en contact avec l'hydrate d'alumine, est également décolorée; mais, l'alumine se colore en bleu, et l'ammoniaque devient libre.

Le phlorizéate d'ammoniaque précipite les sels de fer, de zinc, de plomb, d'argent, et laisse un sel ammoniacal correspondant.

Le phlorizéate ammoniacal renferme :

C^{64}....	2448,64	46,0
H^{50}....	312,00	5,8
Az^{4}....	553,00	6,6
O^{22}....	2200,00	41,6
	5314,64	100,0

Le précipité rouge que déterminent les acides dans la dissolution du corps précédent constitue la phlorizéine.

Pour l'extraire, on ajoute au phlorizéate ammoniacal, goutte à goutte, de l'alcool acidulé par de l'acide acétique. Le précipité qui se forme, lavé par de l'alcool de plus en plus concentré, constitue la phlorizéine.

La phlorizéine est solide, incristallisable ; en masse, elle a l'apparence d'une résine rouge ; elle présente une cassure brillante, dont les éclats minces sont transparents et ont la couleur du santal. En poudre, elle est moins foncée et ressemble à l'orcéine.

Elle a une saveur légèrement amère ; soumise à l'action du feu, elle se détruit sans se fondre, ni se volatiliser. L'eau bouillante la dissout en se colorant en rouge ; l'eau froide la dissout, mais beaucoup moins que l'eau bouillante. L'alcool, l'esprit de bois et l'éther se colorent à peine lorsqu'on les met en contact avec elle.

Le chlore la détruit instantanément.

Soumise à l'influence des alcalis au contact de l'air, elle perd successivement sa couleur rouge et se transforme en matière brunâtre.

Son analyse tend à la faire considérer comme de la phlorizine qui aurait gagné $Az^{6} H^{6} O^{6}$; elle donne en effet :

C^{128}.....	4897	48,0
H^{90}.....	562	5,5
Az^{6}.....	531	5,1
O^{42}.....	4200	41,4
	10190	100,0

Les alcalis étendus d'eau dissolvent la phlorizine sans

altération ; une dissolution bouillante de potasse marquant 45° la convertit en un acide noir.

Si l'on ajoute de la phlorizine à un lait de chaux, elle disparaît et une grande quantité de chaux se dissout en même temps. En évaporant rapidement cette dissolution dans le vide, on obtient une masse cristalline jaune, qui correspond à une combinaison bibasique de la phlorizine desséchée à 160° et qui renferme :

$C^{64} H^{36} O^{15}$..	4173,6	85,4
2 Ca O.....	712,0	14,6
	4885,6	100,0

Le phlorizate de chaux possède, comme le saccharate de chaux, la propriété de dissoudre une quantité très considérable d'oxyde de cuivre hydraté.

La baryte et la strontiane se combinent également avec la phlorizine. On obtient le phlorizate de baryte, en précipitant une dissolution de phlorizine dans l'esprit de bois par une dissolution de baryte obtenue aussi par l'esprit de bois : le précipité obtenu, lavé par de l'esprit de bois, exprimé rapidement et desséché à l'abri du contact de l'air, constitue le sel de baryte, renfermant :

$C^{64} H^{36} O^{15}$..	4173,6	68,9
2 Ba O.....	1913,7	31,1
	6087,3	100,0

CHAPITRE V.

CAMPHRES.

J'ai désigné sous le nom de camphres un groupe d'huiles essentielles qui se rattachent d'une manière plus ou moins étroite au camphre ordinaire du commerce, que nous prendrons comme type.

La formule du camphre étant représentée par $C^{40} H^{32} O^2$, nous voyons que les corps de ce groupe se rapprochent de l'alcool, par la présence de 2 atomes d'oxygène. De plus, ils donnent, comme lui, 4 volumes de vapeur.

Ils peuvent généralement perdre ces 2 atomes d'oxy-

gène en cédant de l'eau aux corps qui en sont très avides, et laissent ainsi pour résidu un carbure d'hydrogène, qui dans le cas du camphre ordinaire est représenté par $C^{40} H^{28}$.

Mais, si par là, ils ressemblent aux alcools proprement dits, ils en diffèrent beaucoup par la difficulté qu'on éprouve à en retirer des éthers soit simples, soit composés, et à former à leur aide de véritables acides viniques.

Sans doute, il existe une analogie entre les camphres, les alcools, les aldéhydes, mais jusqu'à présent du moins, nous ne sommes autorisés à confondre les camphres ni avec l'un, ni avec l'autre de ces groupes.

CAMPHRE OFFICINAL.

Ferber, *Journal de pharmacie*, t. 1, p. 136.
Planche, *Journal de pharmacie*, t. 1, p. 451.
Clémandot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 8, p. 75.
Th. de Saussure, *Ann. de chim. et de physique*, t. 13, p. 275.
Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 9, p. 78.
John, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 31, p. 332.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 95.
Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 226.
Matteucci, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 53, p. 216.
Frémy, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 59, p. 16.
Laurent, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 63, p. 207.
Malaguti, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 64, 151.
Félix Darcet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 66, p. 110.
Ph. Walter, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 74, p. 38.
Delalande, *Ann. de chim. et de phys.*, 3me série, t. 1er, p. 120, et même volume, p. 368.

3947. Le camphre est une huile volatile concrète, qui se retrouve dans plusieurs végétaux très disparates.

On le trouve uni à d'autres huiles essentielles dans plusieurs plantes de la famille des labiées, comme la lavande par exemple. Il existe seul et libre dans plusieurs espèces de *laurus*, mais, c'est toujours du *laurus camphora* qu'on l'extrait pour les besoins du commerce, et surtout pour ceux de la médecine où il est souvent employé. L'extraction s'en fait particulièrement au Japon, à Java, à Sumatra et à Bornéo.

Dans ces deux derniers pays, on coupe l'arbre transver-

salement, en petits tronçons, qu'on déchire avec des coins pour découvrir le camphre qui se trouve en lames ou en cristaux entre les fibres du bois. On en extrait quelquefois jusqu'à 5 et même 10 kilogrammes d'un seul arbre.

Les Japonais et les Chinois suivent un autre procédé. Ils font bouillir avec de l'eau, les racines et les autres parties de l'arbre, dans des vases de fer sphériques surmontés de chapiteaux en terre, dont l'extérieur est garni de cordes de paille de riz ou de roseaux. Le camphre, entraîné par la vapeur d'eau, se volatilise et vient s'attacher à ces cordes à l'état de poudre grise. On le ramasse et on l'expédie dans cet état d'impureté. Il est connu sous le nom de *camphre brut du Japon*.

On le raffine en Europe en le faisant sublimer de nouveau dans des matras hémisphériques en verre, chauffés au bain de sable. Il est alors en pains solides d'un kilogramme environ. concaves d'un côté et convexes de l'autre, avec un petit trou central : c'est le *camphre raffiné* du commerce.

M. Clémandot a publié un procédé qui est à peu près le même que celui qu'on suivait autrefois en Hollande pour le raffinage du camphre; il consiste à faire bouillir doucement le camphre mêlé à 1/50 de chaux vive, dans un vase de verre que l'on entoure de sable, d'abord jusqu'au col, et dont on découvre peu à peu la partie supérieure à mesure que la sublimation a lieu; le vase ressemble à une fiole, il n'en diffère que parce qu'il est beaucoup plus grand et beaucoup plus évasé.

Comme le camphre fond à 175° et qu'il bout à 204°, l'opération exige beaucoup de temps et elle est difficile à conduire. En effet, si l'ébullition était trop rapide, le haut du vase s'échaufferait trop et le camphre retomberait en gouttes au fond du vase; si, d'une autre part, le refroidissement était trop grand, le camphre se condenserait, sous forme d'une neige très volumineuse : il faut nécessairement que la partie contre laquelle la vapeur de camphre vient se rendre soit toujours maintenue à une température très voisine de 175°, mais un peu moindre : sans cela le camphre ne se réunirait pas en masse et ne serait pas demi-transparent. Il faut sept à huit heures pour la sublimation de 1250 grammes de matière.

M. Gay-Lussac conseille de distiller le camphre dans

une cornue ou dans une chaudière en forme d'alambic; de tenir le sommet et le col du vase assez chauds pour que le camphre ne puisse s'y solidifier, ce qui aura lieu tout naturellement si sa distillation est rapide, et de recevoir le camphre liquide dans un récipient de cuivre étamé, formé de deux hémisphères juxta-posés. Lorsque le camphre est solidifié dans l'hémisphère inférieur, on le détache en chauffant celui-ci après avoir enlevé l'hémisphère supérieur. Ainsi raffiné, le camphre est aussi beau que s'il était préparé par voie de sublimation, et le raffinage coûte beaucoup moins.

Il serait fâcheux que ce procédé fût adopté, car il est bien plus propre que le procédé hollandais à permettre toutes les fraudes qu'on voudrait essayer. On reconnaîtrait facilement, du reste, les pains de camphre ainsi préparés à leur exacte ressemblance entre eux. Cette uniformité ne s'obtient pas avec des vases de verre.

Si l'on voulait se procurer le camphre des labiées, il faudrait d'abord en extraire l'huile et l'exposer ensuite à l'air à une température de 20°; l'huile s'évaporerait peu à peu, et le camphre resterait presque tout entier sous forme cristalline. Proust en a retiré, par ce procédé, 0,10 des huile de romarin et de marjolaine; 0,125 de celle de sauge, et 0,25 de celle de lavande, en opérant sur des essences de Murcie. Les essences obtenues en France ne produisent rien de pareil. J'ai constaté depuis longtemps l'identité de composition du camphre de lavande préparé par Proust lui-même et du camphre ordinaire.

Le camphre raffiné possède la blancheur et la demi-transparence de la glace; il se distingue aisément des corps avec lesquels on pourrait le confondre, par sa saveur chaude, amère et brûlante, et surtout par son odeur vive et pénétrante qui se répand au loin. C'est presque l'odeur du romarin.

Il possède une si grande tendance à prendre l'état gazeux, qu'il se volatilise peu à peu dans l'air et qu'il se sublime en petits cristaux brillants et transparents à la partie supérieure des vases dans lesquels on le conserve. Néanmoins, quand on le chauffe en vase clos, il ne fond qu'à 175°, et n'entre en ébullition qu'à 204°.

En dirigeant de la vapeur de camphre sur du fer rouge, M. F. Darcet a obtenu dans les récipients une liqueur

oléagineuse très fluide et colorée en jaune. Cette huile n'abandonne rien à 100°, mais à 145° elle fournit un produit dont le point d'ébullition réel est vers 140°, et dont la composition paraît identique avec celle de la benzine $C^{24} H^{12}$. Cette huile est légèrement jaune, aromatique, mais n'a rien de l'odeur du camphre.

Il se forme en même temps de la naphtaline. Il s'en produit aussi dans la décomposition du camphre à une haute température sous l'influence de la chaux, ainsi que l'a vu M. Frémy. Il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène carboné. Mais, dans cette dernière circonstance, il se forme un produit intéressant, si on se borne à élever la température au rouge brun. C'est une huile volatile, très fluide, légèrement colorée, d'une odeur forte, bouillant à 75°, et dont la formule serait représentée par

$$C^{40} H^{29} O^{1}/_{2}, \text{ ou bien } C^{80} H^{58} O$$

Ce serait un équivalent de camphre qui aurait perdu $^{3}/_{2}$ équivalents d'eau; mais l'étude de ce corps reste à faire, et on ne peut que la recommander.

Le camphre est très combustible, aussi s'enflamme-t-il tout à coup à l'approche d'une bougie; il brûle alors sans noircir avec une flamme blanche et brillante, accompagnée d'une fumée épaisse, piquante et très odorante; il ne laisse aucun résidu; il brûle même après avoir été placé sur l'eau, qu'il surnage, puisqu'il ne pèse que 0,996.

L'eau n'en dissout qu'un millième de son poids, et cependant elle en acquiert l'odeur et la saveur. Un fragment de ce corps mis à la surface du liquide, s'agite et éprouve un mouvement de rotation qui cesse aussitôt qu'on dépose la moindre goutte d'huile sur l'eau. Une colonne de camphre de 4 à 5 millimètres de diamètre, plongée en partie dans l'eau et en partie dans l'air, communique à l'eau un mouvement de *va* et *vient* et se trouve coupée au bout de quelques jours, un peu au dessus de la ligne de flottaison. Ces phénomènes remarquables sont dus à l'évaporation simultanée du camphre et de l'eau, évaporation qui est beaucoup plus active au point de contact avec la surface du liquide.

L'alcool rectifié dissout aisément le camphre, 100 parties de ce véhicule en dissolvent 120 parties à froid. L'eau

le précipite de sa solution alcoolique sous forme de flocons très divisés. C'est le meilleur moyen de l'avoir en poudre excessivement ténue, car en raison de son élasticité on parvient difficilement à le diviser au moyen du pilon, à moins qu'on ne l'arrose avec un peu d'alcool. Dissous dans l'alcool faible, il constitue l'*eau de vie camphrée*, liqueur d'un usage très fréquent en médecine.

Les huiles fixes et les huiles essentielles possèdent aussi la propriété de dissoudre le camphre; elles en dissolvent plus à chaud qu'à froid, et le laissent déposer en partie par le refroidissement sous forme de cristaux lorsqu'elles ont été saturées à chaud.

Les dissolutions alcalines paraissent être sans action sur le camphre, ou du moins elles n'en dissolvent que des quantités extrêmement petites.

Il n'en est plus de même, lorsqu'au lieu d'employer la potasse caustique dissoute soit dans l'eau, soit dans l'alcool, on fait usage d'hydrate de potasse solide ou mieux de chaux potassée; sous l'influence d'une température de 200° environ et en aidant la réaction par une augmentation de pression, il se forme un acide particulier qui peut se représenter par du camphre qui aurait fixé de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions nécessaires pour constituer l'eau ; c'est l'acide campholique.

L'acide azotique à froid dissout immédiatement le camphre; il en résulte une liqueur qui était connue autrefois sous le nom d'huile de camphre, et dont l'eau opère sur le champ la décomposition; c'est un véritable azotate de camphre, dont il est bien difficile toutefois de préciser la composition d'une manière exacte.

En augmentant la chaleur, l'acide et le camphre se décomposent réciproquement : l'acide camphorique est un des produits de cette décomposition. Nous nous occuperons plus loin de l'étude de cet acide.

L'acide sulfurique concentré offre avec le camphre des phénomènes remarquables. Si l'on fait digérer pendant deux ou trois jours du camphre à la température de 100° avec deux ou trois fois son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'au bout de ce temps on verse de l'eau sur le mélange, on voit nager à la surface du liquide acide une

huile qui purifiée possède la même composition que le camphre lui-même, et qui offre aussi le même état de condensation. Sous l'influence de la potasse solide, cette huile régénère du camphre.

Si l'on emploie une plus forte proportion d'acide sulfurique, quatre parties, par exemple, pour une de camphre, et qu'on porte le mélange à une température supérieure à 100°, l'opération se faisant dans un vase distillatoire, il passe dans le récipient de l'acide sulfurique faible, de l'acide sulfureux et une huile volatile jaune dont l'odeur rappelle celle du camphre. Si, lorsqu'il n'y a presque plus de cette huile dans la cornue, on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante le résidu qui alors est noir, il se partage en deux parties, savoir : en une matière noire qu'on considère comme une combinaison d'acide sulfurique et de charbon très hydrogéné, et en une substance soluble formée d'acide sulfurique et d'une matière particulière astringente, et à laquelle on donne le nom de tannin artificiel, en raison de quelques analogies de propriété qu'elle présente avec l'acide tannique.

Lorsqu'on chauffe légèrement le camphre avec l'acide phosphorique anhydre, il se décompose avec production de chaleur. De cette réaction résulte de l'eau qui s'unit à l'acide phosphorique, et un carbure d'hydrogène qui se dégage et qu'on débarrasse de la petite quantité de camphre qu'il entraîne, en lui faisant subir une ou deux nouvelles distillations sur l'acide phosphorique anhydre ; nous désignerons ce composé sous le nom de camphogène.

Le camphre peut absorber près de 144 fois son volume de gaz chlorhydrique à la température de 10° et sous la pression de $0^{m}726$; il forme alors un liquide incolore transparent, qui se trouble au contact de l'air, soit parce que l'acide s'en dégage, soit parce que la vapeur d'eau contenue dans celui-ci s'unit à l'acide. Ce liquide renferme des volumes égaux de camphre et d'acide chlorhydrique, et par conséquent il a pour formule :

$$C^{40} H^{32}, Ch^2 H^2$$

L'eau le décompose sur le champ et en précipite du camphre pur.

Le camphre présente la composition suivante :

C^{40}........	1530,0	79,28
H^{32}........	200,0	10,36
O^{2}........	200,0	10,36
	1930,0	100,00

Cette formule représente quatre volumes de vapeur.

Acide camphorique.

3948. En traitant de cet acide dans le cinquième volume de cet ouvrage, j'ai donné sa préparation et ses principales propriétés; je n'y reviens ici que pour signaler les résultats nouveaux qu'a fournis son étude, ainsi que pour donner sa véritable composition.

L'acide camphorique, tel qu'on l'obtient par la réaction de l'acide nitrique sur le camphre, présente, lorsqu'il a été convenablement purifié, la composition suivante :

C^{20}........	764,37	60,46
H^{16}........	100,00	7,90
O^{4}........	400,00	31,64
	1264,37	100,00

L'acide hydraté soumis à la distillation dans une cornue sur le mercure, se décompose complètement en acide anhydre et en eau, sans aucun dégagement de gaz; il reste dans la cornue un résidu à peine sensible de charbon.

Acide camphorique anhydre. Nous venons de voir que ce composé peut s'obtenir en distillant l'acide hydraté; on peut encore le préparer par la distillation de l'acide camphovinique, dont nous parlerons tout à l'heure.

L'acide camphorique anhydre se présente sous la forme de beaux prismes, sans réaction acide, n'ayant aucun goût au premier abord, mais irritant la gorge d'une manière sensible après quelque temps. Il est très peu soluble dans l'eau froide et un peu plus dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il se précipite sous forme de petits cristaux anhydres. L'alcool froid en dissout plus que l'eau; l'alcool bouillant le dissout en quantité notable, et le laisse précipiter par le refroidissement en cristaux d'une longueur considérable. L'éther froid le dissout plus facilement que l'alcool et l'eau. A 130°, il commence à se su-

blimer en belles aiguilles blanches ; à 217° il fond en un liquide incolore ; il entre en ébullition au dessus de 270°, et distille sans laisser de résidu. La densité des cristaux d'acide camphorique anhydre est de 1,194 à 20°,5. Broyé dans un mortier de verre, d'agathe ou de porcelaine, il s'électrise à la manière des résines. Bouilli pendant deux heures avec de l'eau distillée, il ne s'hydrate pas. La dissolution d'acide camphorique anhydre ne précipite pas par l'acétate de plomb, tandis que l'acide hydraté précipite abondamment. Exposé à un courant de gaz ammoniac sec, il ne présente aucune réaction et il n'y a pas d'absorption.

Une fois que l'acide camphorique anhydre est entré en combinaison avec les bases, il ne peut en être séparé qu'à l'état hydraté ; mais toutefois les sels qu'il forme ne sont pas toujours identiques avec les sels correspondants formés par l'acide hydraté.

Le camphorate de potasse, par exemple, préparé avec l'acide anhydre, possède tous les caractères chimiques des camphorates ordinaires ; mais il cristallise en larges paillettes nacrées, tandis que le camphorate de potasse, préparé avec l'acide hydraté, cristallise en petites aiguilles déliées réunies en groupes. C'est surtout le sel à base d'ammoniaque qui offre des caractères particuliers. Lorsqu'on projette du bicarbonate d'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acide camphorique hydraté, on obtient un sel sesquiacide, qui précipite les dissolutions d'argent, de cuivre et de plomb. Or, le sel qu'on obtient par l'acide anhydre est un sel neutre ; par l'évaporation, sa dissolution devient sirupeuse et finit par se prendre, au bout de quelques jours, en une masse blanche cristalline. Si on décompose ce sel par un acide, on n'obtient pas d'acide hydraté pulvérulent, comme cela arrive pour les autres sels préparés avec l'acide anhydre. Au contraire, on obtient une masse gluante, dense, qui durcit au bout de quelque temps ; elle se dissout facilement dans l'alcool, n'offre aucun des caractères de l'acide camphorique hydraté, et ne ressemble à l'acide camphorique anhydre que parce qu'elle ne précipite pas l'acétate de plomb.

L'acide camphorique renferme :

C^{20}	764,37	66,36
H^{14}	87,50	7,60
O^{3}	300,00	26,04
	1151,87	100,00

Acide camphovinique.

3949. C'est le produit immédiat de l'action de l'alcool sur l'acide camphorique soit hydraté, soit anhydre. A la température ordinaire, il offre la consistance de la mélasse; il est transparent, incolore, possède une odeur particulière assez faible, et une saveur amère très désagréable et point acide; il est très peu soluble dans l'alcool et l'éther; il entre en ébullition à la température de 196°, mais l'ébullition s'arrête tout de suite, car la matière commence à s'altérer et le point d'ébullition s'élève. Sa densité est de 1,095 à la température de 20°,5; il est soluble dans les dissolutions alcalines, d'où il est précipité par les acides.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution de camphovinate alcalin, il se produit un camphorate alcalin, et de l'éther camphorique. L'eau, par suite d'un contact très prolongé ou d'une longue ébullition, décompose l'acide camphovinique en acide camphorique hydraté et en éther camphorique. Soumis à la distillation sèche, il donne de l'acide camphorique anhydre, de l'éther camphorique, de l'eau, et une très petite quantité d'alcool et de gaz carburés.

Voici la composition de l'acide anhydre :

C^{48}........	1834,48	66,18
H^{38}........	237,11	8,55
O^{7}........	700,00	25,27
	2771,59	100,00

ou bien

$$2C^{20}H^{14}O^{3}, C^{8}H^{10}O.$$

Camphovinates. L'acide camphovinique forme des sels solubles avec les alcalis, la chaux, et quelques autres bases, telles que baryte, strontiane, magnésie, manganèse. Les camphovinates d'alumine, fer, zinc, plomb, cuivre, argent, mercure, sont insolubles ou peu solubles. Le camphovinate de cuivre qu'on obtient par double décomposition en versant une dissolution de sulfate de cuivre dans du camphovinate d'ammoniaque, est un sel sesquibasique avec quatre atomes d'eau.

Le camphovinate d'argent préparé de la même manière est un sel neutre et anhydre. C'est un précipité gélatineux

qui ressemble à de l'alumine précipitée d'une dissolution concentrée. Desséché à l'air et exposé ensuite à une température de 100°, ce sel ne diminue pas de poids; chauffé dans une capsule, il noircit, fond et répand une vapeur dont l'odeur est très suave. Ce sel renferme :

Acide........	2770,77	65,6
Oxyde d'argent	1451,60	34,4
	4222,37	100,0

Ce qui correspond à la formule

$$2\,C^{20}\,H^{10}\,O^{3},\ C^{8}\,H^{10}\,O,\ Ag\,O.$$

Ether camphorique.

3950. L'éther camphorique est un des produits de la distillation de l'acide camphovinique. Pour l'avoir pur, il faut le faire bouillir avec un peu d'eau alcalisée, le dessécher dans le vide, le distiller, le laver avec de l'eau et le dessécher de nouveau dans le vide. Préparé avec ces précautions, l'éther camphorique se présente sous la forme d'un liquide de consistance huileuse, d'une couleur légèrement ambrée, d'une saveur amère très désagréable, d'une odeur forte, mais supportable, si on le sent en masse; presque insupportable, au contraire, si on le verse sur du papier. Sa densité à 16° est de 1,029; il entre en ébullition vers 285° et s'altère à une température un peu supérieure. A la température ordinaire, il ne s'enflamme pas par l'approche d'un corps en ignition; mais à une température élevée, il s'enflamme, brûle avec une flamme blanche et tranquille qui répand une fumée très épaisse. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et parfaitement neutre; ce n'est que par suite d'une ébullition très prolongée avec une dissolution concentrée de potasse qu'il se décompose à la manière des éthers, mais très lentement.

Ce composé renferme :

C^{28}.....	1070	66,06
H^{24}.....	150	9,25
O^{4}.....	400	24,69
	1620	100,00

nombres qui se traduisent dans la formule rationnelle suivante :

$$C^{20} H^{14} O^3, C^8 H^{10} O.$$

Acide sulfo-camphorique.

3951. En soumettant un mélange d'acide camphorique anhydre et d'acide sulfurique de Nordhausen à l'action d'une douce température, M. Philippe Walter a observé le dégagement abondant d'un gaz qui consiste entièrement en oxyde de carbone. Si, lorsque la réaction vient à cesser, on ajoute de l'eau et qu'on neutralise la liqueur acide par du carbonate de baryte, on obtient du sulfate insoluble, et un sel soluble de cette base. Ce dernier renferme un acide dont la composition peut se représenter par :

$$\begin{matrix} C^{18} H^{14} O^3 + Aq. \\ S O^2 \end{matrix}$$

qui, comme on le voit, ne diffère de l'acide camphorique, d'où il dérive, qu'en ce qu'un équivalent de carbone se trouve remplacé par un équivalent d'acide sulfureux.

Acide campholique.

3952. Lorsqu'on fait passer un courant de vapeurs de camphre sur une colonne d'un mélange de potasse et de chaux fondues ensemble, puis concassées en petits fragments, et chauffées à environ 350 ou 400°, le camphre se transforme en un acide qui se combine à la potasse, et il ne se dégage aucun gaz. Le mélange étant traité par l'eau bouillante, un acide en excès versé dans la liqueur en sépare une matière acide, blanche, cristalline, qui, lavée et desséchée, peut être distillée sans résidu.

Ce n'est qu'avec beaucoup de peine qu'on parvient à obtenir cet acide en faisant réagir le camphre sur la chaux potassée à la pression ordinaire ; il faut, pour bien réussir, des circonstances de température très particulières. Si l'on opère au contraire dans un tube bouché, on obtient bien plus aisément la réaction qui produit cet acide ; mais on est singulièrement gêné par la nécessité de conduire l'opération sous la forte pression qui s'établit dans l'intérieur des vases. On n'évite pas toujours leur rupture et la projection des produits.

L'acide ainsi obtenu cristallise très bien dans l'alcool et surtout dans un mélange d'alcool et d'éther. Il rougit faiblement la teinture de tournesol et sature parfaitement bien les bases. Il entre en fusion à 80°, et bout sans aucune altération vers 250°. La densité de sa vapeur est égale à 5,96 ce qui prouve qu'il fournit 4 volumes de vapeur. Il est insoluble dans l'eau à laquelle il communique néanmoins une légère odeur aromatique.

Les analyses de ce produit conduisent aux nombres suivants :

C^{40}....	1530,4	71,02
H^{36}....	225,0	10,40
O^{4}....	400,0	18,58
	2155,4	100,00

Si l'on compare cette formule à celle du camphre, on voit que l'acide campholique n'en diffère que par la fixation de deux équivalents d'eau.

Campholate de chaux. Ce sel est d'un blanc de neige, cristallin, soluble dans l'eau, beaucoup plus à froid qu'à chaud.

On l'obtient à l'état de pureté en traitant l'acide campholique pur par l'ammoniaque en excès, puis en versant dans la liqueur presque bouillante une dissolution de chlorure de calcium.

Le campholate de chaux se précipite sous la forme d'une poudre cristalline ; on le lave à l'eau bouillante et on le dessèche à 100°. Il renferme :

C^{40}.....	1530,4	60,9
H^{36}.....	225,0	8,9
O^{4}.....	400,0	16,0
Ca O ...	356,0	14,2
	2511,4	100,0

Campholate d'argent. C'est un précipité blanc, qui s'obtient sous forme de flocons, blancs, caséeux, en décomposant le campholate neutre d'ammoniaque par le nitrate d'argent.

L'analyse de ce sel conduit à la formule $C^{40} H^{34} O^{3}$, Ag O.

Campholène.

3953. En distillant l'acide campholique sur l'acide phosphorique anhydre, on obtient un liquide qui, purifié par une nouvelle distillation, bout à la température fixe de 135°.

Soumis à l'analyse, ce produit conduit à la formule $C^{36}H^{32}$, qui représente quatre volumes de vapeur.

En rapprochant cette formule de celle de l'acide campholique, on aurait l'équation

$$C^{40}H^{36}O^{4} - H^{4}O^{2} - C^{4}O^{2} = C^{36}H^{32}$$

qui rend compte de la formation du carbure obtenu.

Campholone.

3954. En distillant le campholate de chaux, on obtient une huile qui présente la composition $C^{38}H^{34}O$.

Ce serait la campholone qui se produirait par une réaction toute semblable à celle qui donne l'acétone et la benzone.

Camphogène.

3955. Nous avons vu qu'en soumettant à la distillation un mélange de camphre et d'acide phosphorique anhydre, il se produit un carbure d'hydrogène qu'on purifie, en lui faisant subir une nouvelle distillation sur cet acide, le lavant à l'eau, le séchant sur du chlorure de calcium fondu, et le distillant une dernière fois.

Ce composé est liquide, très limpide, doué d'une odeur aromatique, sa densité est égale à 0,860 à la température de 15°; il bout à la température de 175°, et se volatilise tout entier sans décomposition.

L'analyse de ce composé conduit à la formule

C^{40}	1530,4	90,3
H^{28}	174,7	9,7
	1705,1	100,0

qui représente quatre volumes de vapeur.

La formation de ce composé s'explique d'une manière simple; en effet l'on a

$$C^{40}H^{32}O^{2} - H^{4}O^{2} = C^{40}H^{28}.$$

Acide sulfocamphique.

3956. Lorsqu'on chauffe au bain-marie le camphogène avec un léger excès d'acide sulfurique fumant, il ne se dégage pas d'acide sulfureux ; néanmoins, il y a réaction. Le camphogène est attaqué et finit par disparaître; il se produit un nouvel acide, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en saturant la liqueur par le carbonate de baryte ou par le carbonate de plomb. Les sels solubles, qui se produisent, cristallisent par refroidissement après la filtration, si l'on a opéré la saturation sur une dissolution peu étendue. Si les liqueurs filtrées sont trop étendues, la cristallisation se produit facilement par l'évaporation au bain-marie et le refroidissement.

L'acide sulfocamphique peut être obtenu en décomposant le sulfocamphate de plomb, dont nous parlerons tout à l'heure, par l'hydrogène sulfuré, et évaporant dans le vide la dissolution filtrée ; il se présente sous la forme de petits cristaux déliquescents.

Sulfocamphate de plomb. Ce sel s'obtient en saturant par le carbonate de plomb la liqueur sulfurique préalablement étendue ; il se produit alors du sulfate de plomb insoluble et du sulfocamphate soluble qu'on sépare du sulfate par la filtration. Par l'évaporation de la liqueur, le nouveau sel se dépose à l'état cristallin. La cristallisation opérée, on peut dissoudre les premiers cristaux dans l'eau chaude, et faire cristalliser de nouveau. Le sel se présente alors sous forme de paillettes nacrées.

L'analyse de ce sel conduit aux résultats suivants :

C^{40}....	1530,40	34,4
H^{34}....	212,16	4,5
S^2.....	402,33	9,0
O^9....	900,00	20,7
Pb O...	1394,50	31,4
	4439,38	100,0

qu'on peut interpréter de la manière suivante.

$$C^{40}\,H^{26}\,SO^3,\ PbO + 4\,H^2\,O.$$
$$S\,O^2$$

En admettant une constitution analogue à celle des sulfonaphtalates.

Ce sel, desséché à 12°, perd 4 atomes d'eau. La préparation du sulfocamphate de baryte est semblable à celle du sulfocamphate de plomb. Il se présente comme lui sous la forme de paillettes cristallines. Ce sel est dans le premier moment d'une amertume très désagréable, mais au bout d'une ou deux minutes, elle se change en une saveur sucrée et douçâtre analogue à celle de la réglisse. Le sel de chaux se comporte de la même manière. La composition du sel de baryte cristallisé est la suivante :

$$C^{40}H^{26}SO^3, BaO, 4H^2O.$$
$$SO^2$$

Le camphogène traité à chaud par l'acide nitrique fumant, est attaqué et finit par se transformer en une matière solide, blanche, cristallisable surtout au sein de l'acide nitrique. Cette matière exhale une odeur suave ; elle contient une forte proportion d'azote.

Si l'on met le camphogène et le cymène en regard, on voit que ces deux corps possèdent la même composition, la même densité à l'état de vapeur et à l'état liquide, le même point d'ébullition, les mêmes propriétés chimiques. Tout porte donc à croire que ces deux corps sont réellement identiques.

Huile de camphre.

3957. Cette huile s'extrait à l'île de Sumatra en perçant des trous dans l'arbre à camphre. La quantité d'huile qu'on extrait de cette matière, excède la consommation, de sorte que sa valeur est très basse. Le poids spécifique de l'huile brute est de 0,945 à + 18° ; elle laisse déposer des cristaux de camphre quand on l'expose au froid, et continue à en déposer par l'évaporation. L'acide nitrique lui communique d'abord une couleur rouge, et finit par la transformer en acide camphorique. L'acide acétique de 1,07 la dissout et produit une liqueur jaune. Elle donne à l'analyse les résultats suivants :

C^{40}........	83,61
H^{32}........	10,92
O.........	5,47
	100,00

Il est difficile de la délivrer parfaitement du camphre qui l'accompagne. A l'état de pureté, sa pesanteur spécifique est de 0,91 : elle se volatilise sans laisser de camphre pour résidu. Si l'on peut admettre que l'huile qui a été soumise aux analyses était privée de camphre, on pourrait la considérer comme un degré inférieur d'oxydation du radical du camphre. Ce dernier étant $C^{40} H^{32} + O^2$, l'huile serait $C^{40} H^{32} + O$.

Cette substance se combine avec l'acide chlorhydrique et produit une huile jaune de cire, épaisse, qui fume à l'air, mais dont on peut extraire l'excès d'acide par l'eau, de manière à la rendre neutre. Il s'en dissout alors une petite quantité dans l'eau, qui s'en sépare de nouveau quand on ajoute du chlorure de calcium. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans cette huile, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le produit de la réaction, lavé à l'eau pour le débarrasser du chlore et de l'acide chlorhydrique, ressemble parfaitement au chlorhydrate d'huile de camphre.

CAMPHRE DE BORNÉO.

3958. La matière, qui est connue sous le nom de camphre de Bornéo, s'extrait du *dryabalanops camphora* et se trouve dans les cavités du tronc des vieux arbres. Elle se présente sous la forme de petits cristaux blancs, transparents, très friables, d'une odeur qui tient à la fois du camphre ordinaire et du poivre, d'une saveur brûlante comme celle des essences. D'après M. Pelouze, qui en a fait une étude complète, sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'eau. Elle est très peu soluble dans ce liquide, très soluble au contraire dans l'alcool et l'éther. Sa forme paraît être celle d'un prisme à six faces dérivant du système rhomboédrique. Il entre en ébullition à 212°, et distille à cette température, qui reste constante sans éprouver d'altération. Il contient :

C^{40}.....	1530	78,20
H^{36}.....	225	11,51
O^2.....	200	10,29
	1955	100,00

Cette formule représente quatre volumes de vapeur.

Chauffé légèrement avec l'acide phosphorique anhydre,

le camphre de Bornéo se décompose, tout à coup, avec production de chaleur et sans aucun dégagement de fluide élastique. Il se forme de l'eau qui s'unit à l'acide phosphorique et un hydrogène carboné nouveau, isomérique avec l'essence de térébenthine.

Cet hydrogène carboné a pour formule :

C^{40}....	1530	88,5
H^{32}...	200	11,5
	1730	100,0

qui représente quatre volumes de vapeur.

Cette substance serait identique, d'après M. Gehrardt, avec le camphre liquide de Bornéo. Toutes deux absorbent le gaz chlorhydrique sec à la manière de l'essence de térébenthine, mais elles possèdent un état moléculaire différent de cette dernière d'après M. Biot ; elles n'ont pas non plus le même état moléculaire.

Lorsqu'on fait bouillir le camphre solide de Bornéo avec de l'acide nitrique de concentration moyenne, on voit se dégager d'abondantes vapeurs rutilantes, et la surface de l'acide est bientôt surnagée d'un liquide oléagineux que l'eau précipite en flocons blancs, légers, amorphes, doués de l'odeur et de toutes les propriétés du camphre ordinaire. Sa composition, les points de fusion et d'ébullition, la capacité de saturation déterminée par l'acide chlorhydrique sont identiques. Cette transformation du camphre solide de Bornéo en camphre du laurus camphora se produit avec beaucoup de lenteur, lorsqu'on opère à froid, à moins qu'on n'ait employé de l'acide nitrique à son maximum de concentration.

Dans ce cas, l'action est si vive, que pour éviter une explosion, on ne doit agir que sur de petites quantités de matière.

M. Pelouze, à qui cette importante observation est due, s'est assuré que 100 parties de camphre de Bornéo en fournissent plus de 96 de camphre ordinaire, ce qui éloigne l'idée de toute production essentielle d'un autre composé organique. On a donc l'équation suivante :

$$C^{40}\,H^{36}\,O^{2} - H^{4} = C^{40}\,H^{32}\,O^{2}.$$

Il se forme donc deux équivalents d'eau.

Ainsi, avec $C^{40}\,H^{32} + H^{4}\,O^{2}$, on obtiendrait le camphre de Bornéo, qui, en perdant H^{4}, donnerait le camphre or-

dinaire. Ces faits tendraient à confirmer la formule du camphre $C^{40} H^{28}, H^4 O^2$ que nous avons été disposés à adopter plus haut.

ESSENCE DE MENTHE CONCRÈTE.

Blanchet et Sell., *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 345.
Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 225.
Ph. Walter, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 72, p. 83.

3959. L'essence de menthe concrète se présente sous forme de prismes incolores, d'une saveur et d'une odeur qui sont propres à l'essence de menthe poivrée; elle est insoluble dans l'eau, très soluble, même à froid, dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, moins soluble dans l'essence de térébenthine; son point de fusion est à 34° centigrades, et son point d'ébullition à 213,5° cent., sous la pression de 0,76. Par une ébullition prolongée, elle s'altère un peu et prend une couleur jaune brunâtre. Elle brûle avec une flamme un peu fuligineuse. Le potassium, mis en contact avec cette essence, s'oxyde peu à peu. En aidant la réaction par la chaleur, la masse devient pâteuse; traitée par l'eau, elle se sépare en deux couches, l'une consistant en une dissolution de potasse caustique colorée en rouge; l'autre probablement en un mélange d'essence et d'un carbure d'hydrogène particulier que nous décrirons plus loin. La potasse caustique n'exerce sur elle aucune action. Le brôme l'attaque avec violence; des vapeurs d'acide bromhydrique se dégagent, et une combinaison d'une couleur rouge très belle prend naissance. L'iode exerce une réaction très faible sur elle.

Cette essence renferme :

C^{40}	= 1530,40	77,27
H^{40}	= 250,00	12,62
O^2	= 200,00	10,11
	1980,40	100,00

La densité de sa vapeur, trouvée par l'expérience, est de 5,62. En partant des analyses précédentes, on aurait :

C^{40}	16,8640
H^{40}	2,7520
O^2	2,2050
	21,8412

$$\frac{21,8412}{4} = 5,455$$

L'action du chlore sur l'essence de menthe concrète donne naissance à des produits qui ne cristallisent pas ; l'un est liquide, l'autre visqueux.

Celui qui se forme à l'ombre renferme :

C^{40}.....	1530	30,4
H^{31}.....	193	6,3
O^{2}......	200	6,8
Cl^{5}......	1106	36,5
	3029	100,0

C'est un liquide jaune intense ; il est plus lourd que l'eau ; sa saveur est d'abord fraîche, puis amère, irritant fortement la gorge ; il est soluble à froid dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther et l'essence de térébenthine. Au soleil, il perd une nouvelle quantité d'hydrogène, change de couleur, devient visqueux ; il donne :

C^{40}........	1530	35,5
H^{25}........	156	3,6
Ch^{11}.......	2434	56,3
O^{2}........	200	4,6
	4320	100,0

Ce produit se distingue du précédent parce qu'il est visqueux, que sa couleur est d'un jaune gris ; qu'il est peu soluble à froid dans l'alcool. L'acide sulfurique ne le colore pas d'abord ; la coloration ne se manifeste qu'après un contact longtemps prolongé. Ces deux corps sont probablement des mélanges.

Si on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'essence de menthe concrète, elle en absorbe une certaine quantité, devient visqueuse, et prend une couleur rouge de sang par transmission, et brun noir par réflexion. L'eau froide en sépare l'acide chlorhydrique liquide et l'essence de menthe non altérée.

L'acide nitrique colore l'essence de menthe à froid, en rouge de sang, sans formation de gaz ; mais en chauffant, la réaction se manifeste, il se dégage des vapeurs rutilantes accompagnées d'acide carbonique. Il résulte de cette action un acide particulier, qui, avec l'oxyde d'argent, donne un sel qui s'altère à la lumière solaire avec une grande rapidité.

Menthène.

3960. M. Ph. Walter a donné le nom de *menthène* à l'hydrogène carboné, qu'on obtient par la réaction de l'acide phosphorique anhydre sur l'essence de menthe concrète; l'opération s'exécute dans une cornue tubulée dans laquelle on fait fondre l'essence; on ajoute l'acide phosphorique par petites portions, jusqu'à ce que toute élévation de température ait cessé. Le liquide se sépare en deux couches, une supérieure, très mobile, colorée en rouge de sang; l'autre, épaisse, colorée en rouge très foncé. On soumet le tout à la distillation, et il passe dans le récipient un liquide incolore.

Le liquide ainsi obtenu est clair, transparent, très fluide; son odeur est agréable, sa saveur fraîche. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, moins soluble dans l'esprit de bois, insoluble dans l'eau. Le potassium est sans action sur lui. Il brûle avec une flamme intense et fuligineuse. Son point d'ébullition est placé vers 163°, sa densité est de 0,851. L'acide sulfurique n'exerce à froid aucune action sur lui. L'acide chlorhydrique liquide, à froid, le colore légèrement en jaune; si on fait bouillir le tout, il prend une couleur rouge, mais plus le menthène est pur, moins la coloration est marquée. Le brôme réagit fortement sur lui, et produit une couleur rouge pensée; l'iode produit une coloration rouge. Le menthène renferme:

C^{40}	1530,40	87,18
H^{36}	225,00	12,82
	1755,40	100,00

La densité de sa vapeur a été trouvée de 4,94. D'après la formule admise précédemment, on aurait:

C^{40}	16,8640
H^{36}	2,4768
	19,3408

$$\frac{19,3408}{4} = 4,835$$

1 équivalent de menthène renferme donc 4 volumes de vapeur.

En broyant, à froid, une partie d'essence de menthe et deux parties d'acide sulfurique, on obtient une matière à

demi-fluide, d'une belle couleur rouge de sang. La réaction qui a lieu est très faible ou même nulle, car si on vient à saturer l'acide par un alcali, on retire la presque totalité de l'essence employée. A la chaleur du bain-marie, la matière demi-fluide se partage en deux liquides, un, plus léger, transparent, qui vient nager à la surface; et l'autre, épais, fortement coloré en rouge, qui gagne le fond. En continuant de traiter le premier par l'acide sulfurique concentré, tant qu'il se colore, on parvient, après six à sept raitements, à obtenir du menthène.

Chloro-menthène. Quand on fond l'essence de menthe, et qu'on y jette du perchlorure de phosphore en petits fragments, une réaction très vive se manifeste; il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique; le mélange s'échauffe fortement, change de couleur, devient bleu, rose puis rouge sombre. On continue à jeter des fragments de perchlorure de phosphore, tant que la réaction dure; enfin, on distille le mélange sur un peu de perchlorure de phosphore qu'on a mis en excès. On obtient d'abord du proto-chlorure de phosphore, ensuite du perchlorure; à la fin, apparaît un corps d'une couleur légèrement ambrée, qui distille et se condense dans le récipient. Le mélange de ces divers produits, traité par l'eau, donne un corps huileux jaune, qui, distillé de nouveau sur le perchlorure de phosphore, puis lavé avec une dissolution de carbonate de soude et séché par le chlorure de calcium, renferme :

C^{40}......	1530	69,91
H^{34}......	212	9,77
Cl^{2}.....	442	20,32
	2184	100,00

Le chloro-menthène possède une couleur rouge très pâle, il est plus léger que l'eau, plus lourd que l'alcool; il possède une odeur aromatique rappelant celle des fleurs de macis; sa saveur est fraîche, il se dissout un peu dans l'eau; mieux dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine; à chaud, il décompose le potassium avec violence, en produisant du chlorure de potassium; l'acide sulfurique concentré, à froid, y produit une coloration d'un rouge de sang. Il brûle avec une flamme fuligineuse

bordée de vert; il bout vers 204°, mais alors il commence à s'altérer. Une dissolution très concentrée de potasse caustique dans l'alcool est sans action sur lui, même après une ébullition prolongée.

Perchloromenthène. Le chlore attaque le menthène avec chaleur et dégagement d'acide chlorhydrique. Le menthène passe au vert, et finit par devenir jaune. Le liquide purifié est sirupeux, coloré en jaune, plus dense que l'eau; il se dissout à froid dans l'alcool et l'esprit de bois, mais l'éther et l'essence de térébenthine le dissolvent plus facilement; il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert. L'acide sulfurique concentré, agité avec ce liquide, produit une coloration rouge très intense. Il renferme :

C^{40}........	1530	39,18
H^{26}........	162	3,15
Ch^{10}.......	2213	57,67
	3905	100,00

ESSENCE DE CÈDRE.

BONASTRE, *Journal de pharmacie*, t. 23, p. 177.
PH. WALTER, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 76, p. 498.

3961. L'essence de cèdre brute se présente sous la forme d'une masse cristalline, molle, blanche, légèrement colorée en rouge par la matière colorante du bois de cèdre de Virginie. Soumise à la distillation au bain d'huile, elle commence à bouillir entre 100° et 150°; mais le produit qui passe à la distillation n'est que de l'eau chargée d'un peu d'essence concrète. L'essence brute, débarrassée de l'eau, se fige à 27°; au moment de sa solidification, le thermomètre remonte tout d'un coup à 32°.

Chauffée au bain d'huile, l'ébullition commence à 275°, et continue jusqu'à 292°; mais la majeure partie de la substance passe à 282°. Si l'on enlève la cornue du bain d'huile et que l'on continue la distillation à feu nu, le thermomètre monte jusqu'à 300° centigr. Le résidu restant dans la cornue coule difficilement; il est fortement coloré en brun et composé des débris de bois et de la matière colorante de l'essence altérée à cette haute température.

Le produit obtenu par distillation est composé d'une substance cristalline et d'une substance liquide; il est d'une

couleur jaune paille; en l'exprimant à travers un linge, on sépare grossièrement l'essence solide de l'essence liquide. On dissout ensuite, à plusieurs reprises, la masse solide dans l'alcool ordinaire, qui dissout bien plus facilement l'essence liquide que l'essence solide; l'essence liquide reste dans les eaux mères, et après plusieurs cristallisations, on peut se procurer l'essence de cèdre solide parfaitement pure.

L'essence de cèdre solide, fondue, se présente sous l'aspect d'une masse cristallisée; son odeur est aromatique, particulière, rappelant celle du bois de cèdre; sa saveur n'est pas trop prononcée; elle fond à 74° centigr.; elle est très peu soluble dans l'eau, beaucoup dans l'alcool, d'où elle se précipite par le refroidissement en aiguilles cristallines d'un éclat brillant et soyeux.

La densité de sa vapeur, prise au bain d'alliage, est de 8,4, et sa composition se représente par

C^{24}.......	2448	82,3
H^{52}.......	325	10,9
O^2.......	200	6,8
	2973	100,0

La densité de la vapeur, calculée d'après cette formule, est :

C^{24}.....	26,9
H^{52}....	3,5
O^2.....	2,2
	32,6

$$\frac{32,6}{4} = 8,1$$

Cédrène.

3962. On réussit parfaitement à extraire de l'essence de cèdre concrète, un hydrogène carboné, en traitant dans une cornue l'essence concrete fondue par l'acide phosphorique anhydre; on ajoute ce dernier par petites portions, pour éviter une trop grande élévation de température qui, nonobstant cette précaution, devient très considérable. L'acide phosphorique se colore en noir et se change en une masse qui coule difficilement, tandis qu'à sa surface vient nager un corps fluide, jaune, qu'on en sépare par la distillation.

Ce corps huileux, traité par l'acide phosphorique encore une ou deux fois, jusqu'à ce que l'acide ne se colore plus, constitue un liquide jaune, d'une odeur aromatique particulière, qui ne ressemble plus en rien à celle de l'essence de cèdre cristallisée ; sa saveur est d'abord faible, mais bientôt elle se développe, devient persistante et poivrée; il bout à 248° centigrades, son poids spécifique est 0,984 à 14°,5.

Il renferme :

C^{64}.....	2448,64	89,0
H^{48}.....	300,00	11,0
	2748,64	100,0

La densité de sa vapeur, prise au bain d'alliage, s'est trouvée être = 7,9. Calculée d'après la formule $C^{64} H^{48}$, on a

C^{64}.......	26,9
H^{48}......	5,2
	30,1

$$\frac{30,1}{4} = 7,5$$

En comparant les points d'ébullition du cédrène et du cétène, corps qui ont le même nombre d'équivalents de carbone, on voit que le cédrène, moins riche en hydrogène, est plus volatil, car il bout à 248°, tandis que le cétène, plus riche en hydrogène, est moins volatil, et ne bout qu'à 275°.

L'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'essence de cèdre cristallisé ne donne pas d'acide sulfo-cédrique. L'essence se comporte avec l'acide sulfurique comme l'essence de menthe concrète.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'essence de cèdre ressemble à celle que ce corps exerce sur l'essence de menthe ; on obtient un corps d'une odeur aromatique particulière fort difficile à purifier.

On obtient l'essence de cèdre liquide, en la séparant par pression de l'essence concrète, et en la soumettant à plusieurs distillations ménagées, en ne recueillant que les premières portions qui passent à la distillation. Les dernières portions qui restent dans la cornue sont plus ou moins chargées d'essence concrète. On obtient enfin un liquide qui bout entre 264° et 268° centigr., et qui, soumis à l'analyse, donne des résultats qui se confondent avec ceux que

fournit le cédrène artificiel, qu'on obtient en traitant l'essence concrète par l'acide phosphorique anhydre.

L'essence de cèdre liquide a une saveur plus suave que le cédrène; son poids spécifique est 0,98 à 14° cent., le même que celui du cédrène; son point d'ébullition est un peu plus élevé que celui du cédrène artificiel, mais il est probable qu'il est très difficile, sinon toutefois impossible, de le débarrasser entièrement de l'essence concrète par simple distillation.

Il existe, comme on voit, une analogie manifeste entre le cédrène et l'essence concrète de cèdre, ainsi qu'entre le bornéène et le camphre de Bornéo. Il faudrait donc étudier l'action de l'acide nitrique sur l'essence de cèdre.

HÉLÉNINE.

Geoffroy et Lefébure, *Traité de chimie*, Paris 1660, t. 2.
Corvinus, *Journal de Trommsdorff*, t. 10.
Funke, *Annales de chimie*, t. 76, p. 98.
J. Dumas, *Journal de pharmacie*, t. 21. p. 192.
Ch. Gerhardt, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 72, p. 165.

3963. Cette substance, que Geoffroy le jeune et Lefebure ont découverte il y a longtemps dans la racine d'aunée (*inula helenium*), et qui paraît en former le principe actif, s'obtient en distillant la racine avec de l'eau; elle passe avec les vapeurs d'eau, et se condense sous la forme d'une huile jaunâtre qui se fige ensuite. On l'obtient à l'état cristallisé en laissant refroidir une dissolution concentrée de racine d'aunée dans l'alcool chaud. L'hélénine cristallise en prismes quadrilatères, parfaitement blancs, d'une odeur et d'une saveur très faibles; elle est insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool et l'éther; elle se dissout également en toute proportion dans les huiles essentielles et dans la créosote. Elle fond à 72°, bout entre 275 et 280°, et se volatilise avant de bouillir, en répandant une odeur très faible qui rappelle celle de l'essence de Patchouli; cependant à cette température elle s'altère plus ou moins, de sorte qu'on ne peut pas prendre la densité de sa vapeur. Lorsqu'on fait fondre de l'hélénine à une douce chaleur, elle cristallise de nouveau en masse par le refroidissement; mais si l'on maintient la chaleur pendant quelques minutes, la masse, solidifiée de nouveau, ne présente plus aucune texture cristalline, et ressemble beaucoup à la colophane par son aspect extérieur.

En chauffant de l'hélénine avec une dissolution aqueuse de potasse, on observe qu'elle entre d'abord en fusion et finit par se dissoudre; lorsqu'on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique, l'hélénine s'en précipite sans altération : la potasse alcoolique n'attaque pas non plus cette substance. Quand on la chauffe avec de la potasse sèche, une grande partie se volatilise, tandis qu'une autre portion se carbonise; en dissolvant ensuite le résidu dans l'eau, on obtient un liquide coloré en brun que les acides troublent légèrement.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hélénine à la température ordinaire en prenant une couleur d'un rouge vineux; il ne se dégage pas d'acide sulfureux si on a évité l'échauffement. La solution contient alors un acide particulier que nous désignerons sous le nom d'*acide sulfohélénique*.

L'hélénine, à la température ordinaire, absorbe une grande quantité de gaz chlorhydrique, et se liquéfie en prenant une teinte violacée.

L'acide azotique de concentration moyenne la convertit, à chaud, en une résine azotée que nous appellerons *nitrohélénine*.

L'acide phosphorique anhydre exerce sur l'hélénine la même action que sur le camphre, en la transformant en un hydrogène carboné que je désignerai sous le nom de *hélénène*, par analogie avec le camphène.

Le chlore gazeux n'agit pas à froid sur l'hélénine, même sous l'influence des rayons solaires; mais quand on chauffe le mélange il y a dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un corps résineux dérivé par substitution.

Distillée avec de la chaux caustique, l'hénénine donne un liquide jaunâtre, inflammable, neutre, qui ne se mélange pas avec l'eau, et présente une odeur analogue à celle de l'acétone.

La composition de cette substance est la suivante :

C^{30}.......	1146,6	77,92
H^{20}.......	124,8	8,41
O^2........	200,0	13,67
	1471,4	100,00

La nitrohélénine se représente par C^{30} H^{18} O^2 Az^2 O^4, et la chlorhélénine par C^{30} H^{18} $O^2_{?}$ Cl^2 qui ne diffèrent de

celle de l'hélénine qu'en ce que, dans la première, un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de vapeur nitreuse, et, dans la seconde, par un équivalent de chlore.

Hélénène.

3964. En distillant un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'hélénine, on obtient dans le récipient un liquide jaunâtre, plus léger que l'eau, d'une odeur faible, rappelant celle de l'acétone. Après l'avoir traité plusieurs fois par l'acide sulfurique fumant et par l'eau, pour le purifier de l'hélénine dont il est souillé, après l'avoir séché sur du chlorure de calcium et distillé à diverses reprises, il présente une composition constante. Son analyse fournit les résultats suivants :

C^{30}.......	1146,7	89,8
H^{16}......	99,8	10,2
	1246,5	100,0

Ainsi l'hélénine, en perdant 2 atomes d'eau, se transforme en hélénène.

Cet hydrogène carboné, à l'état pur, est liquide, incolore, plus léger que l'eau, d'une saveur âcre et d'une odeur faible rappelant celle de l'acétone; il brûle avec une flamme fuligineuse, et bout vers 200°. A froid, l'acide sulfurique fumant est sans action sur lui, ce qui permet de s'en servir pour séparer l'hélénine que le produit brut a entraînée. Lorsqu'on chauffe le mélange il noircit. L'acide nitrique fumant le colore d'abord en rouge, puis en vert; par une addition d'eau, l'hélénène surnage et ne paraît pas être altéré. Quand on le traite à chaud par l'acide nitrique, il se résinifie.

En résumé, les composés de l'hélénine peuvent se représenter par les formules suivantes :

$C^{30}H^{20}O^2$	Hélénine.
$C^{30}H^{20}O^2 + Cl^2H^2$	Chlorhydrate d'hélénine.
$C^{30}H^{18}O^2$ / Cl^2	Chlorhélénine.
$C^{30}H^{18}O^2 + Cl^2H^2$ / Cl^2	Chlorhydrate de chlorhélénine.
$C^{30}H^{18}O^2$ / Az^2O^4	Nitrohélénine.
$C^{30}H^{16}$	Hélénène.

ESSENCE D'ANIS.

TH. DE SAUSSURE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 3, p. 280.
BLANCHET et SELL, *Journal de pharm.*, t. 20, p. 341.
DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 50, p. 225.
CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. 2, p. 274, et *Observations inédites.*

3965. Cette huile s'extrait des semences de l'anis (*pimpinella anisum*); elle est jaunâtre et solide à la température de 10°. L'essence brute est formée de deux huiles, l'une concrète et l'autre liquide; il est facile de les séparer par des expressions répétées à une basse température; lorsque le papier cesse d'être taché, on reprend la matière par de l'alcool à 0,85 qui la dissout. En lui faisant subir deux ou trois cristallisations dans ce véhicule, on obtient un produit d'une pureté parfaite. L'huile liquide peut être obtenue en reprenant les papiers qui ont servi à l'expression de l'essence brute par l'alcool qui la dissout, mais par ce procédé on ne saurait la priver d'une certaine quantité d'essence concrète qu'elle entraîne toujours avec elle.

Préparée par le procédé que je viens d'indiquer, c'est une substance blanche, qui cristallise en lamelles douées de beaucoup d'éclat; sa pesanteur spécifique est presque égale à celle de l'eau; elle possède une odeur d'anis beaucoup plus faible et plus agréable que celle de l'huile brute. Elle est très friable surtout à 0°, entre en fusion vers 18°, et bout à la température de 224°.

Exposée pendant très longtemps au contact de l'oxygène ou de l'air sec ou humide, la matière, tant qu'elle est à l'état solide, n'éprouve pas d'altération, mais lorsqu'elle est maintenue à l'état liquide, elle s'altère peu à peu, et finit par perdre la propriété de cristalliser. En prolongeant l'expérience pendant deux années, elle finit par se résinifier.

Les alcalis caustiques en dissolution concentrée et bouillants n'exercent sur elle aucune action, même par un contact de plusieurs heures; leur dissolution alcoolique se comporte de la même manière. On peut même mettre l'essence en contact avec les alcalis solides, à la température à laquelle elle entre en ébullition, sans qu'elle en soit altérée; mais si l'on suit la méthode que nous avons décrite plus haut, en traitant de l'action des alcalis sur le camphre,

on remarque que l'essence s'altère et donne un produit acide particulier. Les acides énergiques, tels que les acides sulfurique, phosphorique, etc., la transforment à froid en une substance qui lui est isomère. Enfin les acides oxygénants, tels que l'acide chromique et surtout l'acide nitrique, donnent naissance à des résultats intéressants.

Elle renferme :

C^{40}.......	1500	81,08
H^{24}......	150	8,10
O^{2}.......	200	10,82
	1850	100,00

Brômanisal. C'est la substance cristallisée qui résulte de l'action du brôme sur l'essence d'anis concrète. Lorsqu'on verse peu à peu du brôme sur l'essence, chaque goutte qui arrive au contact y développe une grande élévation de température, la couleur du brôme disparaît, et il se dégage de l'acide brômhydrique en abondance; en ajoutant un léger excès de brôme et abandonnant la matière au repos, celle-ci se prend en masse. En appliquant de petites quantités d'éther au produit brut, on enlève une huile brômée; le résidu repris par l'éther bouillant abandonne par le refroidissement des cristaux souillés par un peu de l'huile précédente, dont il est facile de les débarrasser en les comprimant entre des doubles de papier joseph, et leur faisant subir de nouvelles cristallisations dans l'éther.

A l'état de pureté, cette substance est incolore et se présente sous la forme de cristaux assez volumineux, qui possèdent beaucoup d'éclat; elle est inodore, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther. Une température un peu supérieure à 100° suffit pour l'altérer; à la distillation, elle se détruit d'une manière complète, en laissant dégager de l'acide brômhydrique. Un excès de brôme ne paraît pas réagir sur elle.

Cette substance possède la composition suivante :

C^{40}.......	1500,0	31,60
H^{18}.......	112,5	2,40
Br^{6}.......	2934.0	61,80
O^{2}.......	200,0	4,20
	4746,5	100,00

L'action du chlore sur l'essence d'anis est beaucoup plus complexe que celle du brôme. Les produits contiennent d'autant plus de chlore que la matière a été plus longtemps soumise à l'action de ce gaz. Ils sont semi-liquides à la température ordinaire, et ne présentent par conséquent aucune garantie de pureté.

Anisoïne.

3966. Lorsqu'on agite de l'essence d'anis concrète avec de petites quantités d'acide sulfurique concentré, elle s'échauffe beaucoup et il se développe une belle coloration rouge de sang. Si l'acide est ajouté goutte à goutte; si le vase dans lequel on opère est convenablement refroidi, l'action s'accomplit entièrement sans qu'il se dégage d'acide sulfureux. L'acide ayant été ajouté en quantité un peu notable, trois ou quatre fois le poids de l'essence par exemple, celle-ci se trouve complètement dissoute; et en laissant reposer les matières pendant 24 heures, et ajoutant de l'eau, on voit nager à la surface du liquide une matière huileuse qui est de l'essence altérée, tandis qu'une autre portion reste dissoute et constitue probablement un composé analogue à l'acide sulfovinique. Si l'acide a été ajouté en proportions beaucoup plus faibles, une demi-partie d'acide pour une d'essence, celle-ci se trouve entièrement transformée en une substance de nature résineuse. En la faisant bouillir pendant longtemps avec de l'eau, on peut lui enlever la majeure partie de l'acide sulfurique qui la souille, mais on ne saurait l'en débarrasser complètement par ce moyen; il faut recourir à une distillation ménagée, mais on perd par ce moyen beaucoup de matière.

A l'état de pureté, cette substance est solide, parfaitement blanche, inodore, fusible à une température supérieure à 100°, plus pesante que l'eau, insoluble dans ce liquide, à peine soluble dans l'alcool même à chaud, plus soluble dans l'éther et les huiles volatiles. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, auquel elle communique une belle couleur rouge; l'eau la précipite de cette dissolution. Sa dissolution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, la laisse déposer sous forme de petites aiguilles microscopiques. Chauffée au contact de l'air,

elle s'enflamme et brûle à la manière des résines, en répandant une odeur aromatique.

Cette substance peut se produire non seulement sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, mais encore par le contact d'autres acides forts, et notamment par l'action de l'acide phosphorique. Certains chlorures anhydres peuvent aussi faire éprouver cette transformation à l'essence d'anis. L'anisoïne renferme :

C^{40}.......	1500	81,08
H^{24}.......	150	8,10
O^{2}.......	300	10,82
	1850	100,00

Action de l'acide nitrique sur l'essence d'anis.

3967. L'acide nitrique en réagissant sur l'essence d'anis, fournit, suivant son degré de concentration, des substances variées.

Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique fumant, il en résulte une action des plus vives; il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et l'on obtient une matière de nature résineuse.

Si au lieu d'employer de l'acide fumant, on fait usage d'acide à 36°, il en résulte encore une action très vive; l'essence se transforme en une matière huileuse rougeâtre et plus pesante que l'eau; par l'action prolongée de l'acide nitrique, toute la matière huileuse disparaît, et si à cette époque on verse de l'eau sur la liqueur acide, il se dépose des flocons jaunes qui constituent un acide azoté dont nous parlerons tout à l'heure.

Si l'on emploie de l'acide nitrique d'une densité de 23 à 24°, il en résulte une action bien moins vive; dans cette réaction il se forme deux produits : une huile rougeâtre pesante et un acide exempt d'azote, cristallisable en belles aiguilles, volatil sans décomposition, et qui se place par l'ensemble de ses caractères à côté des acides benzoïque et cinnamique.

Enfin, si l'on fait usage d'acide nitrique d'une densité de 10 à 12° seulement, il se forme très peu de l'acide précédent, et au contraire une grande quantité de l'huile rouge pesante. En soumettant celle-ci à une distillation ménagée,

on obtient une huile colorée en jaune et retenant en dissolution de l'acide anisique, tandis qu'il reste dans le vase distillatoire un résidu abondant de charbon. En agitant l'huile brute avec une faible dissolution de potasse, on enlève l'acide anisique; après des lavages réitérés à l'eau, on sèche l'huile sur du chlorure de calcium, et on la soumet à la distillation.

3968. L'huile, ainsi purifiée, est presque incolore; elle possède une odeur aromatique assez agréable; elle est beaucoup plus pesante que l'eau. Lorsqu'on la laisse quelque temps exposée au contact de l'air, elle en absorbe l'oxygène, et il se forme de l'acide anisique. Cette transformation s'effectue instantanément sous l'influence de la potasse en fusion. Nous avons donc là tous les caractères d'un hydrure; c'est en effet l'hydrure d'anisyle.

Cette substance donne à l'analyse :

C^{32}.........	1200,0	70,58
H^{16}........	100,0	5,88
O^{4}.........	400,0	23,56
	1700,0	100,00

3969. Il se forme un acide correspondant à cet hydrure en même temps que l'hydrure d'anisyle, c'est l'*acide anisique*. On le purifie en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. L'acide, ainsi obtenu, est dissous dans l'alcool qui l'abandonne en beaux cristaux par l'évaporation spontanée. On peut enfin achever la purification en le sublimant.

L'acide anisique, à l'état de pureté, est solide, incolore, inodore, cristallisable en longues aiguilles qui possèdent beaucoup d'éclat. A peine soluble dans l'eau froide, il se dissout en grande quantité dans ce liquide, à la température de l'ébullition; aussi l'eau bouillante qui en est chargée, le laisse-t-elle déposer sous forme de cristaux par le refroidissement.

Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid; il forme avec les alcalis et les terres des sels solubles et susceptibles de cristalliser. Avec les oxydes de plomb et d'argent, il forme des sels peu solubles, incolores, et que l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement sous forme d'écailles nacrées cristallines; avec

l'ammoniaque il forme un sel cristallisé en cubes très volumineux.

De même que les acides benzoïque et cinnamique, il est volatil sans décomposition, précipite les sels de fer peroxydé, et n'exerce aucune action sur les sels de protoxyde. Ce composé renferme :

C^{32}.......	1200,0	63,15
H^{16}.......	100	5,26
O^{6}.......	600,0	31,59
	1900	100,00

L'anisate d'argent séché à 120° dans le vide renferme

C^{32}... ...	1200,0	63,57
H^{14}.......	87,5	2,32
O^{5}.......	500,0	15,51
Ag O.....	1451,6	44,98
	3238,1	100,00

D'où l'on voit que l'acide cristallisé retient un atome d'eau.

Ether anisique. Ce composé peut s'obtenir avec facilité par la méthode suivante : on dissout l'acide anisique dans cinq à six fois son poids d'alcool absolu, et l'on fait passer jusqu'à refus dans cette liqueur qu'on entretient à une température de 75° environ un courant de gaz chlorhydrique. En distillant jusqu'à siccité le liquide de la cornue, on obtient une liqueur alcoolique, d'où l'addition d'une certaine quantité d'eau détermine la précipitation d'un liquide huileux très pesant. Purifié par des lavages réitérés, séché sur du chlorure de calcium, et distillé sur du massicot en excès, il renferme

C^{40}.......	1500,0	66,66
H^{24}.......	150,5	6,66
O^{6}.......	600,0	26,68
	2250,5	100,00

formule qui peut se représenter ainsi :

$$C^{32}\,H^{14}\,O^{5},\ C^{8}\,H^{10}\,O$$

3970. *Acide chloro-anisique.* L'acide anisique sous l'influence du chlore perd 1 équivalent d'hydrogène et gagne 1 équivalent de ce corps. Le nouvel acide qui en résulte

est cristallisé en fines aiguilles douées de beaucoup d'éclat, et possédant d'ailleurs des propriétés analogues à celles de l'acide anisique.

Ce composé renferme

C^{32}	1200,0	51,30
H^{14}	87,5	3,75
Cl^{2}	442,6	18,99
O^{6}	600,0	25,76
	2330,1	100,00

Ether chloro-anisique. Ce composé s'obtient, soit en faisant passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide chloro-anisique, soit en mettant l'éther anisique en contact avec une atmosphère de chlore. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour sa préparation, on le purifie en lui faisant subir plusieurs cristallisations dans l'éther. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes.

Ce composé renferme

C^{40}	1500,0	53,97
H^{22}	137,5	5,13
Cl^{2}	442,6	16,51
O^{6}	600,0	22,39
	2680,1	100,00

formule qui peut se représenter de la manière suivante :

$$C^{32}\underset{Cl^{2}}{H^{12}}O^{5},\ C^{8}H^{10}O$$

3971. Lorsqu'on verse peu à peu du brôme sur l'acide anisique réduit en poudre, il se produit beaucoup de chaleur, et il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide brômhydrique; si l'on continue à ajouter du brôme jusqu'à ce que toute action vienne à cesser, on obtient une masse jaunâtre qui, purifiée à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, donne des cristaux aiguillés très minces et possédant un grand éclat. Cette substance est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther, et volatile sans décomposition.

L'éther anisique traité de la même manière donne une substance solide et cristalline qu'on purifie de la même

manière que l'éther chloro-anisique. Ces deux composés se représentent de la manière suivante :

$$C^{32} H^{14} O^5$$
$$Br^2$$

et

$$C^{32} H^{14} O^5, C^8 H^{10} O$$
$$Br^2$$

Acide nitranisique.

En faisant bouillir l'essence d'anis avec de l'acide nitrique à 36°, et prolongeant l'action jusqu'à ce que la matière huileuse qui prend d'abord naissance ait entièrement disparu, on détermine dans ce liquide acide la précipitation de flocons jaunâtres ; ceux-ci constituent l'acide nitranisique impur. Pour le purifier, il faut le laver à plusieurs reprises à l'eau distillée, le dissoudre ensuite dans l'ammoniaque, et faire cristalliser le sel qui en résulte jusqu'à ce qu'il soit à peine coloré. Le sel ammoniacal ainsi purifié étant dissous dans l'eau, puis décomposé par un acide, laisse précipiter l'acide nitranisique, dont on achève la purification à l'aide de lavages à l'eau distillée.

Ainsi préparé, cet acide se présente sous la forme d'une substance d'un blanc légèrement jaunâtre ; il est très peu soluble dans l'eau, même bouillante. L'alcool le dissout assez bien à chaud. Si la liqueur est suffisamment concentrée, elle se prend en masse par le refroidissement ; mais si elle est étendue, l'acide se dépose par évaporation spontanée, sous forme cristalline. Soumis à une distillation ménagée, cet acide se sublime en partie sous forme d'une poudre d'un blanc légèrement jaunâtre. Lorsqu'on le distille avec de la baryte caustique, celle-ci devient incandescente ; il se dégage d'abondantes fumées noires, et il se dépose beaucoup de charbon.

Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels très solubles ; avec la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie des sels peu solubles ; avec les oxydes de plomb et d'argent, des sels tout à fait insolubles. Il contient :

C^{32}	1200,0	48,70
H^{14}	87,5	3,54
Az^2	177,0	7,18
O^{10}	1000,0	40,58
	2464,5	100,00

La formule $C^{32} H^{14} Az^2 O^{10}$ peut se décomposer de la manière suivante :

$$\begin{matrix} C^{32} H^{12} O^5, H^2 O \\ Az^2 O^4 \end{matrix}$$

d'où l'on voit que l'acide anisique, en se changeant en acide nitranisique, a échangé un équivalent d'hydrogène contre un équivalent de vapeur nitreuse.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide nitranisique, jusqu'à ce que ce gaz cesse d'être absorbé, on obtient par le refroidissement de la liqueur des écailles cristallines; en précipitant le produit de la réaction par l'eau, le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau ammoniacale, puis avec de l'eau distillée pure, on obtient l'éther nitranisique.

En faisant cristalliser cet éther dans l'alcool absolu, on l'obtient en belles lames. Il renferme :

$$\begin{matrix} C^{32} H^{12} O^5, C^8 H^{10} O \\ Az^2 O^4 \end{matrix}$$

Au moyen de la réaction de l'acide sulfurique sur une dissolution d'acide nitranisique dans l'esprit de bois, on obtient le nitranisate de méthylène, qui se présente sous la même forme que le composé précédent, et qui renferme :

$$\begin{matrix} C^{32} H^{12} O^5, C^4 H^6 O \\ Az^2 O^4 \end{matrix}$$

3972. *Anisole*. C'est le produit qui se forme, quand on distille l'acide anisique avec un excès de baryte.

Cette réaction s'explique de la manière suivante :

$$C^{32} H^{16} O^6 + 2 Ba O = 2 (C^2 O^2, Ba O) + C^{28} H^{16} O^2.$$

Le composé ainsi obtenu, l'*anisole* est liquide, incolore, très mobile, bouillant au dessus de 150°, d'une odeur aromatique agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Mis en contact avec le brôme, il donne naissance à un composé dérivé par substitution, qui cristallise en tables volumineuses d'un grand éclat. L'acide nitrique donne aussi naissance, par sa réaction, à des produits bien cristallisés. Enfin, l'acide sulfurique de Nordhausen forme des produits analogues à ceux que fournit la benzine.

L'anisole possède la composition suivante :

C^{28}	1050,0	77,78
H^{16}	100,0	7,40
O^{2}	200,0	14,82
	13,500	100,00

Le brômanisole se représente par la formule suivante .

$$C^{28} H^{12} O^{2} \atop Br^{4}$$

et le nitranisole par

$$C^{28} H^{12} O^{2}_{4} \atop 2(Az^{2} O^{4})$$

HUILE DE GIROFLE.

3973. Cette huile s'extrait par la distillation des clous de girofle avec de l'eau; ces clous sont, comme on sait, les boutons des fleurs du *cariophyllus aromaticus*.

A l'état de pureté, elle est incolore, diaphane, sa saveur est âcre et caustique; elle est encore liquide à 18° : sa densité varie de 1,055 à 1,060, suivant Bonastre. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré, et les huiles grasses : elle est sans action sur les papiers de tournesol et de curcuma.

Elle absorbe une grande quantité de chlore qui la colore d'abord en vert, puis en brun; bientôt après elle se résinifie. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge pourpre et la résinifie partiellement. L'acide nitrique à froid la colore en rouge; lorsqu'on vient à chauffer le mélange, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et l'essence est convertie en acide oxalique.

L'huile brute, telle qu'on l'extrait par la distillation, renferme, d'après Ettling, deux substances distinctes; l'une, qui se combine directement avec les bases, forme des composés cristallins bien définis, et présente ainsi les caractères d'un véritable acide; l'autre, neutre et possédant la même composition en centièmes que les essences de térébenthine et de citron. Nous ne parlerons ici que de l'huile acide, la seule qui ait été examinée avec soin.

Pour séparer ces deux produits, on mêle l'huile brute

avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique; il se produit alors une masse de consistance butyreuse cristalline. Si l'on étend d'eau, et qu'on soumette la liqueur à la distillation, on remarque à la surface du liquide qui passe dans le récipient des gouttes oléagineuses qui constituent l'huile indifférente. Le résidu de la distillation étant filtré, laisse déposer par le refroidissement une masse cristalline demi-transparente et tapissée de nombreuses aiguilles blanches et brillantes : c'est un eugénate alcalin. A l'aide d'un acide minéral, on sépare l'acide eugénique que l'on purifie ensuite par la distillation.

L'acide eugénique se présente sous la forme d'un liquide incolore, oléagineux; sa densité est de 1,079; il rougit le tournesol, possède une saveur épicée, âcre et brûlante, et une forte odeur de girofle; il bout à 243°. Lorsqu'on le distille, il donne un résidu qui se colore de plus en plus; cette coloration est due à l'action de l'air, car lorsqu'on a soin de rectifier l'acide dans un courant de gaz carbonique, il reste parfaitement incolore; il forme des sels cristallisables avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et la baryte.

L'acide eugénique a pour formule

$$C^{80} H^{48} O^{8}.$$

L'acide eugénique se combine avec la potasse et forme un sel acide, cristallisable, soluble dans l'alcool, mais décomposable dans l'eau. Ce sel renferme 12 pour 100 de potasse. La formule qui s'accorde le mieux avec les analyses est la suivante :

$$2\, C^{80} H^{48} O^{8},\ K O,\ H^{2} O.$$

On voit donc que cet acide, en se combinant à la potasse, fixerait un atome d'eau. Les eugénates de soude et de baryte sont des sels neutres.

L'ammoniaque peut aussi former avec l'acide eugénique une combinaison cristalline avec excès de base. Pour préparer ce composé, on introduit l'acide eugénique dans une éprouvette, et on y fait passer du gaz ammoniac sec. En prenant 214,5 pour le poids atomique de l'ammoniaque, on trouve que l'atome de l'acide eugénique pèserait 2160, nombre qui diffère très peu de celui que nous avons admis plus haut, en supposant que l'acide est bibasique, et que son sel ammoniacal est neutre.

Avec l'oxyde de plomb, l'acide eugénique forme un sel basique, qui renferme :

C^{80}	36,8
H^{48}	3,5
O^{8}	9,5
3 PbO	49,2
	100,0

L'huile de piment de la Jamaïque présente exactement la même composition que l'huile de girofles. Comme elle, on la partage en deux huiles par la potasse; une huile indifférente qui possède la même composition que l'essence de térébenthine, et une huile acide qui se combine avec la potasse et qui est de tout point identique avec l'acide eugénique.

Si on fait bouillir les clous de girofle avec de l'alcool, jusqu'à ce qu'on ait épuisé tout ce qu'ils renferment de soluble dans ce véhicule, l'alcool par l'évaporation et le refroidissement fournit la cariophylline.

Si ensuite on distille ces clous de girofle avec de l'eau, on en retire une huile qui ne contient pas d'huile indifférente et qui se combine tout entière avec la potasse. Elle bout à 155° environ, et distille incolore dans un courant d'acide carbonique.

Cette huile, qui paraît consister en acide eugénique hydraté, m'a offert la composition suivante :

$$C^{80} H^{52} O^{10} = C^{80} H^{48} O^{8} + 2 H^{2} O$$

C'est ici le lieu de parler de deux substances qu'on rencontre dans le girofle, et qui ont été désignées sous les noms d'eugénine et de cariophylline.

Eugénine. Ce corps, qui a été obtenu par M. Bonastre dans l'eau distillée de girofle, se présente sous la forme de paillettes jaunâtres et nacrées. D'après mes analyses, ce composé est isomère de l'acide eugénique anhydre, et se trouve à son égard dans les mêmes rapports, que la benzoïne avec l'huile d'amandes amères.

Cariophylline. Cette substance, qui se rattache aux précédentes, présente des propriétés bien caractérisées; elle cristallise en aiguilles déliées, réunies en faisceaux; elle est incolore, sans saveur ni odeur, et rude au toucher; elle n'entre en fusion qu'à une température très élevée, et il est

même difficile de la fondre sans lui faire éprouver une légère altération.

Elle est peu soluble dans l'alcool froid; elle s'y dissout mieux à chaud, et mieux encore dans l'éther.

L'acide nitrique concentré transforme la cariophylline en une matière résinoïde; les dissolutions alcalines en dissolvent à chaud une certaine quantité. Cette substance possède exactement la même composition que le camphre des laurinées.

HUILES DIVERSES.

3974. *Essence d'estragon.* S'obtient par la distillation de l'estragon (*artemisia dracunculus*) avec de l'eau. Telle qu'on la rencontre dans le commerce, elle est liquide, jaunâtre et douée au plus haut degré de l'odeur de la plante. A l'état de pureté, elle est parfaitement limpide et incolore; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, elle bout environ à la température de 220°.

D'après les expériences de M. Gerhardt, cette huile aurait la même composition que l'huile d'anis concrète, et les acides qu'elle forme seraient identiques avec ceux qui dérivent de l'huile d'anis.

3975. *Essence de romarin.* S'extrait du romarin (*rosmarinus officinalis*). Elle est limpide comme de l'eau, répand une odeur forte, et présente beaucoup d'analogie avec l'essence de térébenthine. L'huile qu'on rencontre dans le commerce possède une densité de 0,911, qui devient 0,889 par la rectification. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool de 0,83. Conservée dans des vases imparfaitement bouchés, elle laisse déposer un stéaroptène qui est identique avec le camphre et dont la quantité peut s'élever, selon Proust, jusqu'à 0,1 du poids de l'huile. L'essence, dont la densité est comprise entre 0,887 et 0,889, bout à la température de 166°. Ce point d'ébullition paraît assez constant. Elle contient :

C^{90}......	3442	83,63
H^{76}......	475	11,54
O^{2}......	200	4,83
	4117	100,00

Cette formule pourrait bien rentrer dans $C^{80}H^{64} + H^{4}O^{2}$,

ce qui en ferait l'hydrate d'une essence isomère de l'essence de térébenthine.

3976. *Essence de mentha pulegium.* Elle possède une densité de 0,925 à 0,927. Cette substance présente un point d'ébullition variable, de sorte qu'on ne saurait accorder une bien grande confiance aux analyses de ce composé.

D'après M. Kane, elle renferme :

C^{40}	79,30
H^{32}	10,35
O^2	10,35
	100,00

C'est la même composition que le camphre.

3977. *Essence de lavande.* S'obtient par la distillation de la lavande (*lavandula spica*) avec de l'eau salée. Elle est remarquable, en ce qu'elle renferme beaucoup de stéaroptène; cependant sa quantité varie suivant la saison et le climat. C'est ainsi que le stéaroptène contenu dans l'essence qui vient du midi de l'Europe, s'élève quelquefois jusqu'à la moitié du poids de l'essence. Comme la volatilité de ce stéaroptène n'est d'ailleurs que peu différente de celle de l'essence, il est fort difficile de se procurer de l'essence de lavande à l'état de pureté parfaite.

Par des distillations réitérées, on peut parvenir à en séparer beaucoup de matières solides, l'essence possède alors une densité de 0,875 et bout à la température de 186°.

L'analyse de cette substance donne des nombres qui se rapprochent de :

C^{30}	1147,5	75,5
H^{28}	175,0	11,5
O^2	200,0	13,0
	1522,5	100,0

qui représente de l'eau combinée avec de l'essence de térébenthine, ou un isomère de cette essence.

3978. *Huile neutre de spiræa ulmaria.* L'huile brute contient deux huiles, l'une, identique avec l'hydrure de salicyle, peut être séparée de l'autre au moyen des bases, de la potasse par exemple. En reprenant la matière par l'éther, celui-ci s'empare de l'huile volatile neutre, qu'on peut ensuite obtenir par l'évaporation. Cette huile partage

à un haut degré l'odeur de miel dont jouissent les fleurs. Elle renferme :

C^{20}........	71,17
H^{18}........	10,56
O^{2}........	18,27
	100,00

Cette substance se décompose sous l'influence du chlore; elle produit un dégagement de gaz chlorhydrique, et devient verte et épaisse.

3979. *Huile de fleurs d'oranger ou néroli.* S'extrait des fleurs fraîches. Récemment préparée, elle est jaune; exposée pendant quelques heures soit à l'action directe des rayons solaires, soit à une lumière diffuse un peu vive, elle se colore en rouge orangé. Elle est très fluide, plus légère que l'eau, et possède une odeur fort agréable. L'eau de fleurs d'oranger préparée par distillation, contient, outre l'huile, un principe qui a distillé en même temps qu'elle, et qui possède la propriété de donner à l'eau une couleur rose, lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique.

D'après Boullay et Plisson, lorsqu'on mêle le néroli avec de petites quantités d'alcool à 0,90, celui-ci en sépare, après avoir dissous les dernières portions d'huile, une substance particulière, dont une nouvelle portion se sépare de la dissolution à l'état cristallin. Ce corps entre environ pour un centième dans la composition de l'huile. Il est blanc, inodore, d'une densité de 0,913, fond à 50° et ne devient pas cristallin en se figeant. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il se sublime sans altération. Il se dissout facilement dans l'éther; par l'évaporation de la liqueur, on peut l'obtenir cristallisé. Les acides et les alcalis sont sans action sur lui.

3980. *Nicotianine.* Substance solide et volatile contenue dans le tabac, qui lui doit son odeur caractéristique. On l'obtient en distillant 3 kilog. de feuilles de tabac avec 12 livres d'eau, jusqu'à réduction de moitié; on ajoute à la liqueur 6 livres d'eau fraîche, on distille de nouveau et l'on répète ce traitement trois fois. A la surface de la liqueur distillée nage une liqueur grasse; c'est la nicotianine qui se solidifie en conservant l'odeur de la fumée de tabac, et une saveur aromatique un peu amère. Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise. Elle est insoluble dans l'eau,

mais elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Les acides étendus ne la dissolvent pas; elle est soluble au contraire dans les alcalis caustiques.

3981. *Asarine*. S'obtient en distillant la racine sèche d'*asarum europœum* avec huit parties d'eau, jusqu'à ce que trois parties de celle-ci soient distillées. Elle cristallise en tables quadrilatères, transparentes, nacrées. Elle a une odeur et une saveur aromatiques, qui se rapprochent de celles du camphre; elle fond dans l'eau bouillante et se pétrit comme la cire entre les doigts. Chauffée, elle se volatilise sans laisser de résidu, en répandant des vapeurs qui excitent fortement la toux. Elle est peu soluble dans l'eau, à laquelle néanmoins elle communique sa saveur et son odeur; elle se dissout facilement dans l'alcool; l'eau la précipite de cette dissolution. L'acide nitrique la transforme en une résine visqueuse, dont une partie se dissout dans l'acide, qui en est coloré en jaune. Elle agit comme émétique.

3982. *Huile de sassafras*. S'extrait de la racine ligneuse du *laurus sassafras*. Récemment préparée, elle est incolore, mais au bout d'un certain temps, elle devient jaune ou rouge. Elle possède une odeur particulière assez agréable, et une saveur brûlante. Sa pesanteur spécifique est de 1,094. L'acide nitrique d'une densité de 1,25 la colore en rouge nacarat; l'acide fumant l'enflamme avec plus de facilité que la plupart des autres huiles volatiles. Elle ne se combine pas avec les alcalis.

Conservée pendant longtemps, l'huile de sassafras laisse déposer des cristaux transparents et incolores, qui affectent la forme de prismes quadrilatères obliques ou celle de prismes hexagones, irréguliers, terminés par deux facettes. Ils ont l'odeur et la saveur de l'huile liquide. La chaleur de la main suffit pour les fondre. A une température plus élevée, ils se volatilisent sans laisser de résidu. L'acide sulfurique les décompose. L'acide nitrique concentré les résinifie. Les acides chlorhydrique et acétique, ainsi que la potasse, ne les dissolvent pas.

3983. *Huile de bois de Rhodes*. S'extrait du bois du *convolvulus scoparius*. Elle est très fluide et douée d'une couleur jaune qui, avec le temps passe au rouge. Elle a une odeur de rose assez prononcée et une saveur amère et aromatique. On l'emploie quelquefois pour falsifier l'huile

de roses; mais comme celle-ci perd sa consistance butyreuse quand elle contient de l'huile de bois de Rhodes, la fraude est toujours facile à reconnaître.

Huile de persil. Blanchet et Sell., *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 559. Elle s'extrait en distillant avec de l'eau les semences de persil (*apium petroselinum*). On obtient ainsi deux huiles, dont l'une est plus légère et l'autre plus pesante que l'eau. Cette dernière contient en dissolution une substance concrète, qui se dépose au bout de quelque temps sous forme de cristaux.

Le camphre de persil est insoluble dans l'eau; il se dissout facilement au contraire dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution alcoolique, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer sous forme de prismes à six pans qui fondent à + 30°, et entrent en ébullition à 300°, en prenant une teinte brun foncé.

Il renferme :

C^{24}	900,0	64,84
H^{14}	87,5	6,34
O^{4}	400,0	28,82
	1387,5	100,00

Essence de thé. Cette essence, qui est plus légère que l'eau, possède à un haut degré l'odeur du thé, et étourdit tellement, qu'à certaine dose elle peut agir comme poison. Elle se concrète facilement. Combinée avec le tannin, elle agit sur l'économie comme diurétique. La majeure partie de cette essence se volatilise par la dessiccation des feuilles de thé.

Essence de safran. Les sigmates du *crocus sativus* donnent par leur distillation avec de l'eau une huile jaune très fluide, plus pesante que l'eau, et dont la saveur est âcre et amère. Elle se transforme peu à peu en une matière blanche cristalline plus légère que l'eau.

Essence de zédoaire Elle s'extrait de la racine du *curcuma zedoaria*. Elle est jaune, épaisse, trouble, et possède une odeur et une saveur camphrées. Elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Elle se compose de deux huiles, dont l'une est plus pesante, et l'autre plus légère que l'eau.

Essence de valériane. La racine de valériane donne une

essence jaunâtre qui brunit à la longue en s'épaississant. Son odeur est très désagréable, sa saveur est amère et camphrée. Elle renferme de l'acide valérianique libre. Sa pesanteur spécifique est de 0,944. D'après les recherches de MM. Gerhardt et Cahours, l'essence de valériane se compose d'une huile oxygénée et d'un hydrogène carboné. Ce dernier s'obtient à l'état de pureté, quand on distille l'essence sur de la potasse en fusion; il possède la même composition que l'essence de térébenthine. L'huile oxygénée se transforme par la potasse en acide valérianique.

Essence de peuplier. S'obtient en distillant avec de l'eau les fleurs non épanouies du *populus nigra*. Elle est incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Elle est plus pesante que l'eau.

Essence de dahlia. Les tubercules du *dahlia pinnata* fournissent une huile essentielle plus légère que l'eau, qui se résinifie aisément à l'air. Dans l'eau, elle se concrète à la longue et dépose des cristaux qui sont, dit-on, de l'acide benzoïque.

Essence de camomille. La camomille des prés (*matricaria camomilla*) donne une essence bleu foncé, opaque et souvent visqueuse. Sa saveur est aromatique et amère. Elle brunit et s'épaissit sous l'influence de l'air et de la lumière. L'acide nitrique l'attaque à chaud, et l'addition de l'eau y détermine ensuite la précipitation d'une résine qui sent le musc. Sa densité est de 0,924.

La camomille romaine (*anthemis nobilis*) donne une huile qui ressemble beaucoup à la précédente. D'après Gerhardt et Cahours, cette essence est un mélange de deux principes, dont l'un est oxygéné et se transforme, sous l'influence de la potasse, en un acide qui présente beaucoup d'analogie avec l'acide valérianique.

Essence de semen contra. Cette huile est jaune clair, possède une odeur pénétrante; sa saveur est amère et camphrée. Sa densité est d'environ 0,930. D'après Kekel, elle renferme deux principes de composition différente, qu'il n'est pas parvenu à isoler.

Essence de melissa calamintha. Cette huile est plus légère que l'eau. Son odeur, très suave et musquée, présente quelques rapports avec celle de la menthe aquatique. Les tiges récentes de cette plante, récoltées soit avant, soit

au moment ou après la floraison, ne fournissent jamais d'essence.

Huile de vetiver. En soumettant la racine de vetiver à la distillation avec de l'eau, M. Cap a obtenu: 1° une petite quantité d'une huile volatile plus légère que ce liquide, limpide et de couleur légèrement ambrée; 2° une quantité plus considérable d'une huile plus pesante que l'eau, opaque, très consistante et adhérente au fond du récipient; 3° une eau distillée, très aromatique. Ces trois produits présentent à un haut degré l'odeur caractéristique du vetiver.

HUILE ESSENTIELLE DE MOUTARDE NOIRE.

3984. Cette huile essentielle se prépare à la manière ordinaire en distillant avec de l'eau les semences du *sinapis nigra*, soumises d'avance à une expression convenable pour les débarrasser d'huile grasse. Mais il en est de cette essence comme de l'essence d'amandes amères; on sait qu'elle ne se produirait plus si les tourteaux de moutarde avaient été préalablement traités par l'alcool. On l'obtient le plus souvent colorée; mais en la rectifiant, il est facile de l'obtenir limpide et sans couleur.

Lorsqu'on rectifie cette essence à feu nu, on voit que l'ébullition commence vers 110°, et qu'elle monte graduellement jusqu'à 155°, point où elle demeure stationnaire, pendant tout le reste de la distillation. Si mettant à part ce dernier produit, on rectifie de nouveau la première portion recueillie, on remarque cette fois que le liquide entre en pleine ébullition à 90°, et si l'on change de récipient lorsque le thermomètre a atteint environ 130°, on a ainsi trois produits dont les densités vont en croissant, savoir :

1° de 90° à 130°	densité.....	0,986
2° de 130° à 155°..	».......	1,009
3° de à 155°..	».......	1,015

La plus légère de ces essences possède une teinte citrine; la dernière est presque incolore.

Cette variation de densité annonce une différence de composition et de condensation, de là viennent sans doute les différences qu'on remarque dans les analyses d'essence de moutarde qui ont été publiées.

L'huile de moutarde renferme :

C^{16}......	612,0	48,81
H^{10}......	92,5	4,98
Az^{2}......	177,0	14,12
S^{2}.......	402,3	32,09
	1253,8	100,00

L'alcool et l'éther dissolvent abondamment cette essence, l'eau l'en précipite. Elle peut elle-même dissoudre une grande quantité de soufre et de phosphore, qui s'en séparent, en partie du moins, sous forme de cristaux par le refroidissement. Le chlore la décompose en donnant naissance à un produit cristallisé qui n'a pas été étudié. L'acide azotique, l'eau régale, l'attaquent avec force et donnent de l'acide sulfurique pour dernier résidu.

Lorsqu'on agite longtemps l'huile de moutarde en vase clos avec une solution concentrée de potasse caustique, elle s'y dissout presque en totalité, et la dissolution ne conserve que peu d'odeur ; mais elle se colore en brun foncé. Si, après quelques jours de contact, on sature cette liqueur alcaline par l'acide tartrique, il s'y forme un dépôt de petits cristaux blancs radiés, qui ne sont pas de la crême de tartre ; quelques gouttes d'huile viennent nager à la surface du liquide saturé. On obtient ensuite par sa distillation un produit très coloré en jaune, fortement alcalin, précipitant en brun noirâtre avec les dissolutions de plomb, tandis que le résidu de la distillation donne dans les mêmes circonstances un précipité blanc. Il paraîtrait, d'après cela, que le soufre passe avec le produit distillé de l'huile essentielle dans un nouvel état de combinaison.

D'après MM. Boutron et Fremy, en chauffant l'huile de moutarde avec des fragments de potasse solide, il se dégage de l'hydrogène, comme avec l'hydrure de benzoïle, et il en résulte un sel de potasse soluble dans l'eau. L'acide de ce sel est huileux, insoluble dans l'eau qu'il surnage, mais soluble dans l'alcool.

Le bi-oxide de mercure attaque fortement l'huile de moutarde ; il se forme du sulfure de mercure et il distille une matière cristallisable, aisément soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Cette matière fond à 90°, se sublime ensuite et se décompose vers 170 à 180°.

3585. L'ammoniaque agit d'une manière remarquable sur

cette essence; 100^{cc} de ce gaz sec à 13° et sous la pression de $0^{m}_{,}753$ sont absorbés par $0^{gr},410$ d'essence et donnent une substance qui se rapproche par ses principales propriétés des amides. Il ne se produit point d'eau; on voit seulement apparaître dans cette expérience quelques traces impondérables de sulfocyanhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque liquide composé en excès et abandonnée pendant quelques jours avec l'huile essentielle, la transforme pareillement en une masse cristallisée de même nature.

Ces cristaux deviennent d'un blanc éclatant, lorsqu'après les avoir dissous dans l'eau et traités par le charbon animal, on les reproduit par l'évaporation et le refroidissement. Leur saveur est amère, leur odeur nulle, leur forme celle d'un prisme à base rhomboïdale. Ils fondent à 70°, se dissolvent dans l'eau froide, et mieux dans l'eau bouillante; ils se dissolvent également dans l'alcool et l'éther. Leurs dissolutions sont neutres et ne se troublent sous l'influence d'aucun réactif. Les alcalis fixes, bouillants en dégagent de l'ammoniaque, mais avec une lenteur qui fait voir que cette base ne s'y trouve pas toute formée. L'acide azotique les détruit en produisant de l'acide sulfurique. Par aucun moyen l'huile primitive n'a pu être reproduite avec ces cristaux.

Ils se décomposent avec la plus grande facilité par le contact du bi-oxyde de mercure. La réaction de ces deux corps lorsqu'ils sont secs et bien porphyrisés, et qu'on les mélange dans le rapport de 5 d'oxyde contre 1 de cristaux, est instantanée; il y a développement de chaleur, liquéfaction et production de vapeurs. La couleur devient d'un noir intense, phénomène qui résulte selon toute apparence de la combinaison du soufre avec le mercure. Le mélange devient immédiatement alcalin, sans qu'il ait d'ammoniaque développée. Non seulement il n'y en a point de perceptible à l'odorat; mais le réactif le plus sensible, l'acide chlorhydrique n'en décèle pas la plus légère trace.

Dans cette réaction, il se produit deux composés organiques nouveaux, et tous deux jouent le rôle de bases, l'un est visqueux, l'autre solide. La base onctueuse est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. La base solide ne se dissout bien que dans l'eau; elle est peu soluble dans

l'alcool et ne l'est pas du tout dans l'éther. Ce dernier agent offre donc le moyen de les séparer.

La base onctueuse a seule été examinée; elle est très alcaline; traitée à froid par la potasse ou la soude caustique, elle ne dégage pas d'ammoniaque, et chasse au contraire en partie cette dernière base de ses sels. La solution aqueuse de ce produit précipite abondamment par le tannin, se combine aux acides, et fournit avec quelques uns d'entre eux des produits cristallisables. On voit donc que ce nouveau corps, qui résulte de la réaction du bi-oxyde de mercure sur la combinaison ammoniacale d'huile de moutarde offre les principaux caractères des alcalis organiques.

Ce composé étant soumis à la distillation avec l'acide sulfurique, donne naissance à un acide, qui réagit à la manière de l'acide sulfocyanhydrique.

3986. *Huile volatile d'ail.* S'extrait de la tige et du bulbe de l'ail (*allium sativum*). Elle est très volatile, plus pesante que l'eau. Sa couleur est jaune, son odeur pénétrante, sa saveur forte et âcre. Appliquée sur la peau, elle produit une vive douleur. Elle brûle avec une flamme très fuligineuse, et répand une forte odeur d'acide sulfureux. Elle est très soluble dans l'alcool.

On obtient une huile analogue, qui contient pareillement du soufre, en distillant le suc exprimé des ognons. Cette huile est incolore.

3987. *Huile volatile de cochléaria.* S'extrait par distillation, du *cochléaria officinalis*. Elle est jaune, d'une odeur fugace, mais pénétrante, elle provoque les larmes; sa saveur est âcre. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

L'huile essentielle de cochléaria est probablement identique pour la majeure partie avec l'huile de moutarde. Elle forme avec l'ammoniaque une combinaison cristallisable, dont les cristaux ressemblent beaucoup à ceux de la combinaison ammoniacale d'huile de moutarde.

Si on enlève le soufre à ces cristaux au moyen du bi-oxyde de mercure, il se forme deux bases, l'une onctueuse et l'autre solide, séparables l'une de l'autre par l'éther comme cela a lieu avec la combinaison ammoniacale d'huile de moutarde. L'huile distillée avec le bi-oxyde de mercure fournit pareillement une substance solide, volatile, fusible à 90.

Enfin, le point d'ébullition de cette huile est à 156°, c'est à dire le même que celui de l'huile essentielle de moutarde.

Le cochléaria perd, comme on sait, toute son odeur par la dessiccation ; il est par conséquent regardé comme inerte à l'état sec. On attribuait cette altération à la volatilité de l'huile essentielle; mais ce n'est pas ainsi que les choses se passent. L'albumine de cette plante remplit probablement le rôle de la myrosine dans la semence de moutarde, et c'est elle qui s'altère dans la dessiccation. Si on distille du cochléaria sec avec de l'eau, on obtient un produit fade et insipide; mais si l'on ajoute à l'eau de la myrosine provenant de la moutarde blanche, on obtient une eau chargée d'huile comme avec le cochléaria frais.

Huile de raifort sauvage. S'extrait du raifort sauvage (*cochlearia armoracia*). Elle est jaune clair, de même consistance que l'huile de cannelle. Elle est plus pesante que l'eau. Elle a une odeur de raifort insupportable et provoque les larmes. Elle possède une tension assez grande à la température ordinaire, et une seule goutte suffit pour infecter l'air d'une chambre entière. Sa saveur est d'abord douçâtre, mais bientôt elle enflamme les lèvres et la langue. Elle se dissout en petite quantité dans l'eau et lui communique la propriété d'irriter la peau. La dissolution ne réagit ni comme les alcalis ni comme les acides ; mais elle précipite l'acétate de plomb en brun et le nitrate d'argent en noir ; le précipité est un sulfure métallique. L'alcool et l'éther dissolvent facilement cette huile. Conservée pendant longtemps, elle se convertit peu à peu, mais complètement, en aiguilles cristallines à éclat argenté, qui sentent le raifort et irritent le gosier. Chauffées doucement, ces aiguilles fondent et répandent l'odeur du raifort, puis celle de la menthe poivrée. Elles se volatilisent sans laisser de résidu, et se dissolvent difficilement dans l'alcool.

D'après MM. Boutron et Frémy, le raifort contient les mêmes matières que la moutarde noire, et l'on obtient de l'huile volatile de raifort en faisant agir l'émulsion de moutarde blanche sur la décoction alcoolique inodore de cette racine.

Le raifort dans son état naturel est complètement inodore, et l'huile volatile ne se forme probablement que lorsqu'on vient à couper ou à diviser la racine.

CHAPITRE X.

LIQUEUR FUMANTE DE CADET ET SES DÉRIVÉS, OU SÉRIE DU CACODYLE

En terminant l'histoire des huiles essentielles, nous allons donner un résumé des importantes recherches de M. Bunsen sur la liqueur fumante de Cadet et ses dérivés, produits remarquables par la netteté de leur constitution, et qui offrent les termes d'une série aussi nouvelle qu'étendue. Les rapports simples qui existent entre ces différents termes vont être considérés ici comme l'expression pure et simple des faits; mais ils nous conduisent toutefois à établir entre ces composés et les corps inorganiques une analogie tellement frappante, qu'on ne saurait méconnaître le rôle qu'ils sont destinés à jouer dans la discussion des théories relatives à la chimie organique.

On rencontre dans la série qui nous occupe un terme invariable dont la composition est représentée par la formule :

$$C^8\ H^{12}\ As^2_{\natural}$$

Les éléments qui constituent ce composé unis par une affinité énergique, refusent de se dissocier dans la plupart des réactions qui caractérisent la nouvelle série; ils forment par leur union l'un de ces corps remarquables par leur stabilité que nous nommons radicaux organiques. Les affinités puissantes dont ce radical se montre doué, la facilité avec laquelle il se transporte de toutes pièces dans les combinaisons, les rapports multiples qui président à son union avec les métalloïdes, le rôle électro-chimique de ses composés; tout nous offre ici, entre les lois de la chimie organique et celles de la chimie minérale, un accord qui ne saurait être sans influence sur les vues générales de la science.

On prendra facilement une idée du rôle que M. Bunsen attribue au cacodyle, en jetant un coup d'œil sur le tableau suivant, où se trouvent résumées les formules de ses principales combinaisons. Le cacodyle s'y présente comme un corps analogue aux métaux et comparable à plus d'un

titre au potassium en particulier, si on n'envisage que sa tendance à s'unir à l'oxygène.

A d'autres égards, le cacodyle se rapproche, au contraire, des métaux acidifiables.

Cacodyle........	Kd	— $C^8 H^{12} As^2$
Oxyde de cacodyle.	Kd O	— $C^8 H^{12} As^2 O$
Acide cacodylique.	Kd O^3,H^2O	— $C^8 H^{12} As^2 O^3,H^2 O$
Sulfure..........	Kd S	— $C^8 H^{12} Az^2 S$
Séléniure........	Kd Se	— $C^8 H^{12} As^2 Se$
Cyanure.........	Kd Cy^2	— $C^8 H^{12} As^2 + C^4 Az^2$
Chlorure	Kd Ch^2	— $C^8 H^{12} As^2 Ch^2$
Brômure	Kd Br^2	— $C^8 H^{12} As^2 Br^2$
Iodure..........	Kd I^2	— $C^8 H^{12} As^2 I^2$
Fluorure	Kd Fl^2	— $C^8 H^{12} As^2 Fl^2$
Oxychlorure	Kd O + 3 Kd Ch^2	
Oxybromure.....	Kd O + 3 Kd Br^2	
Chlorure de cacodyle et de cuivre	Kd Ch^2 + $Cu^2 Ch^2$	
Oxychlorure de mercure et de cacodyle..............	Kd O + 2 Hg Ch^2	
Oxybrômure de mercure et de cacodyle............	Kd O + 2 Hg Br^2	
Nitrate d'argent et de cacodyle..................	3 Kd O, Ag O + Az^2O^5	

Toutes les expériences de M. Bunsen, dont nous sommes disposés à admettre l'entière exactitude, conduisent donc à placer le cacodyle parmi les corps composés qui jouent le rôle de corps simple, comme le cyanogène, l'ammonium, le benzoïle, la vapeur nitreuse, le bioxyde d'azote, etc. Nous essaierons, du reste, de donner plus loin la théorie générale de ces composés.

CACODYLE.

3988. La liqueur de Cadet renferme sans doute du cacodyle mêlé à de l'oxyde de cacodyle. D'après l'analyse que j'en ai donnée, il est même probable qu'elle consiste quelquefois en cacodyle à peu près pur. Mieux vaut pourtant extraire ce corps de quelque composé défini.

Plusieurs combinaisons du cacodyle sont réduites par les métaux, qui mettent leur radical en liberté; il suffit de chauffer quelques gouttes de sulfure de cacodyle à 200 ou

300° dans une cloche courbe sur le mercure, pour se convaincre de cette décomposition; le métal se recouvre d'une couche de sulfure de mercure sans qu'il se développe aucun gaz; la matière qui reste dans la cloche, et qui fume fortement à l'air, est un mélange de cacodyle et de sulfure non décomposé. Cette réaction ne peut cependant pas être mise à profit pour la préparation du cacodyle, parce que le mercure n'agit sur le sulfure de cacodyle qu'à une température à laquelle le radical lui-même commence à se décomposer. Le brômure de cacodyle se comporte d'une manière analogue.

La séparation réussit au contraire très bien, et la réaction s'opère d'une manière complète, en mettant le chlorure de cacodyle au contact des métaux capables de décomposer l'eau, tels que le zinc, le fer et l'étain.

C'est un liquide incolore, transparent, visqueux, réfractant fortement la lumière; il ressemble par la plupart de ses caractères extérieurs à l'oxyde de cacodyle. Il en possède l'odeur et présente à un plus haut degré la faculté de s'enflammer spontanément. Lorsqu'on y fait arriver de l'air, bulle à bulle, il forme des nuages et fixe l'oxygène en se changeant soit en oxyde de cacodyle, soit en acide cacodylique, suivant les proportions relatives d'air et du radical. Son point d'ébullition est vers 170. A — 6 degrés, il se solidifie et cristallise en prismes carrés avec une zône de facettes inclinées sur les pans.

Le cacodyle pur finit par se solidifier complètement en une masse neigeuse; il brûle dans l'oxygène avec une flamme d'un bleu pâle en donnant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide arsénieux. Si l'accès de l'air n'est pas suffisant, il se dépose de l'érytrarsine, et un enduit noir d'arsenic puant. Le cacodyle brûle dans le chlore avec une flamme éclatante, et dépose du charbon. Avec l'acide chlorhydrique et l'étain métallique, il donne, entre autres produits, de l'érytrarsine, qui prend également naissance par l'acide phosphoreux, par le protochlorure d'étain et par d'autres agents réductifs. L'acide sulfurique fumant le dissout sans noircir; il se dégage déjà à froid une grande quantité d'acide sulfureux; il passe à la distillation une matière d'une odeur éthérée agréable, qui paraît être l'huile du vin pesante.

Distillé avec du chlorure de zinc anhydre, le cacodyle

se décompose en plusieurs produits ayant des points d'ébullition différents.

On a examiné à part les produits bouillants entre 90 et 100°, entre 100 et 170°, entre 170 et 200°, mais l'on n'a pu en retirer aucun produit indiquant une composition nette; le carbone et l'hydrogène vont en diminuant, et l'arsenic augmente : ce sont, ou bien des mélanges de carbures d'hydrogènes avec des matières contenant les mêmes éléments que le cacodyle, mais en d'autres proportions, ou bien le cacodyle même associé à des proportions variables d'arsenic.

Chauffé à une température de 400 à 500 degrés centigrades, dans une cloche courbe, par exemple, le cacodyle, se décompose en entier; l'arsenic est mis à nu, et il se fait un mélange de carbures d'hydrogène gazeux sans la moindre trace de charbon.

Le tiers du volume gazeux consiste en gaz oléfiant absorbable par l'acide sulfurique fumant. L'analyse eudiométrique du résidu donne exactement la composition du gaz hydrogène proto-carboné et possède d'ailleurs les propriétés du gaz extrait des acétates ou du gaz des marais. On a donc :

$$C^8 H^{12} As^2 = C^4 H^4 + C^4 H^8 + As^2.$$

3989. *Oxyde de cacodyle.* Il fait partie de la liqueur de Cadet; on l'obtient à l'état de pureté en distillant la liqueur de Cadet ordinaire sous une couche d'eau privée d'air. De cette façon, on empêche le contact de l'oxygène, et de plus s'il se forme des produits plus oxydés, ils se dissolvent dans l'eau. A cet état, l'oxyde de cacodyle possède la composition suivante :

C^8..........	305,74	21,52
H^{12}.........	74,88	5,27
As^2.........	940,08	66,17
O...........	100,00	7,04
	1420,70	100,00

La densité de sa vapeur prise par le procédé de M. Gay-Lussac, a été trouvée égale à 7,6; par le calcul, on obtient 7,8.

Ce composé présente les caractères d'une base salifiable, et peut être rapproché, par ses propriétés, de la classe des

oxydes indifférents de la chimie minérale. L'oxyde de cacodyle est neutre au papier, mais se combine aux acides en donnant des composés solubles dans l'eau.

L'acide phosphorique forme avec lui un liquide visqueux et puant, qui n'est jamais neutre au papier, et qu'on ne peut obtenir cristallisé; en chauffant, il distille d'abord de l'eau, puis un mélange d'eau et d'oxyde de cacodyle; l'acide phosphorique reste libre dans la cornue.

Le sulfate d'oxyde de cacodyle peut être obtenu à l'état cristallisé en faisant digérer l'oxyde de cacodyle dans de l'acide sulfurique; par le refroidissement, on obtient une masse blanche formée de cristaux aciculaires groupés en sphères radiées. La réaction de ces cristaux est toujours acide; ils sont très déliquescents; leur odeur est très désagréable.

Le nitrate de cacodyle s'obtient en mettant le cacodyle à froid avec de l'acide azotique étendu. Ce sel détermine des précipités dans les dissolutions métalliques; mais, les expériences à cet égard manquent de netteté, à raison de l'instabilité extrême de ces produits.

Mis en rapport avec les hydracides, l'oxyde de cacodyle se comporte comme une base minérale; il se forme un chlorure ou un sulfure et de l'eau qui se sépare, ou qui demeure en combinaison mais rarement.

L'affinité de l'oxyde de cacodyle pour l'oxygène est très énergique : non seulement, il s'y unit directement, mais encore il l'enlève à plusieurs oxydes, tels que ceux de mercure, d'argent, d'or; l'acide arsénique et l'indigo sont eux-mêmes réduits.

L'oxyde de cacodyle offre un réactif très sensible à l'égard de l'acide arsénieux, et fournit un moyen aussi simple que sûr pour distinguer l'arsenic de l'antimoine dans les recherches de chimie légale. Que l'on traite l'enduit noir obtenu par l'appareil de Marsh, avec de l'eau aérée, à chaud et jusqu'à dissolution, que l'on ajoute de la potasse et de l'acide acétique, et qu'on évapore à sec, on obtiendra un résidu qui, chauffé dans un tube de verre, exhalera l'horrible odeur de l'oxyde de cacodyle. Cette odeur se transforme aussitôt en celle non moins caractéristique du chlorure de cacodyle, par l'addition de quelques gouttes de chlorure de zinc. L'oxyde d'antimoine n'offre point ces réactions. L'oxyde de cacodyle peut éga-

lement servir à découvrir un acétate dans une dissolution, en ajoutant à celle-ci de l'acide arsénieux et de la potasse, puis évaporant et calcinant; l'addition de potasse est nécessaire, parce que l'oxide de cacodyle ne se produit qu'avec les acétates alcalins.

La formation de l'oxyde de cacodyle par la distillation d'un acétate avec de l'acide arsénieux, s'explique de la manière suivante :

$$2\,C^8\,H^6\,O^3 + As^2\,O^3 = C^8\,H^{12}\,As^2\,O + 8\,CO$$

L'hydrogène arséniqué, l'arsenic, le charbon, qui sont mis à nu dans cette distillation, peuvent réduire l'oxyde de cacodyle et mettre le cacodyle en liberté.

3990. *Acide cacodylique.* Quand on soumet le cacodyle à l'influence d'une oxydation directe, il se forme à la fois de l'oxyde de cacodyle, de l'acide cacodylique et un oxyde intermédiaire. L'action de l'oxygène, prolongée convenablement, donne en définitive de l'acide cacodylique. Comme la préparation de l'acide cacodylique par l'oxydation directe de l'oxyde est tout à la fois désagréable et dangereuse à cause de la grande inflammabilité de cette substance et de son odeur nauséabonde, M. Bunsen met l'oxyde de mercure dans l'eau en contact avec l'oxyde de cacodyle. Il le convertit ainsi en quelques secondes tout entier en acide cacodylique, qui peut être purifié par une simple cristallisation dans l'alcool. 76 grammes d'oxyde de cacodyle qui n'avait pas été débarrassé d'eau donnèrent, lorsqu'on les traita de cette façon, 88 grammes d'acide hydraté. Si l'oxyde avait été sec, il en aurait donné 92,7 gr.

L'acide cacodylique forme de grands cristaux vitreux et parfaitement transparents; ce sont des prismes obliques équilatéraux à angles obliques et à faces terminales inégales; ils appartiennent au système trimétrique. Cette substance ne s'altère pas par l'exposition à l'air sec, mais elle se décompose par l'humidité. Elle est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau, et elle ne l'est pas du tout dans l'éther. Parmi tous les composés du cacodyle, c'est le seul qui ne possède pas la moindre odeur. Sous le point de vue toxicologique, cette substance est très remarquable ; car, quoiqu'elle contienne plus de 72 pour cent d'arsenic et de l'oxygène dans la même proportion que l'acide arsénieux, elle ne montre pas les moindres propriétés vénéneuses. 8 grains dissous dans l'eau et injectés dans la veine jugu-

laire d'un lapin, ne produisent aucun symptôme fâcheux.

L'acide peut supporter, sans se décomposer, une température qui va jusqu'à 200°. Le radical y paraît doué d'une plus grande stabilité que dans l'oxyde. L'acide nitrique concentré, et même l'eau régale ou un mélange des acides chrômique et sulfurique n'ont aucune action sur cet acide à la température de l'ébullition. En évaporant l'acide nitrique en excès, il reste un liquide sirupeux fort épais renfermant sans doute Az^2O^5, $C^8 H^{12} As^2 O^3$, qui peut supporter, sans se décomposer, une température plus élevée que l'acide nitrique lui-même, et qui sous l'influence d'une chaleur plus énergique, brûle avec une légère explosion.

L'acide phosphoreux lui enlève deux atomes d'oxygène, et reproduit l'oxyde de cacodyle. Le protochlorure d'étain agit de même, si ce n'est qu'il forme le chlorure du radical. La réduction peut se faire par le moyen du zinc ; il se forme du cacodylate de zinc.

Cet acide est peu énergique. Il décompose les carbonates, mais lentement et avec peine. Ses sels sont tous solubles dans l'eau et cristallisent dans l'alcool.

L'oxyde d'argent forme avec lui trois sels. Le sel neutre qui se précipite de sa dissolution alcoolique en longues et belles aiguilles soyeuses, s'obtient par une simple dissolution de l'oxyde d'argent dans l'acide; il est altérable à la lumière. Chauffé au rouge, il abandonne de l'argent métallique parfaitement pur d'arsenic. Il est anhydre et a pour formule :

$$C^8 H^{12} As^2 O^3, AgO.$$

En traitant une solution aqueuse d'acide cacodylique par le carbonate d'argent, on obtient un sel semblable en apparence; c'est un sel à trois proportions d'acide, qui doit sa formation à ce que le tricacodylate d'argent ne peut opérer une décomposition ultérieure du carbonate. Sa formule est $3\ C^8 H^{12} As^2 O^3, AgO$.

La troisième combinaison est un sel double formé de cacodylate et de nitrate d'argent. On l'obtient en mêlant des solutions alcooliques d'acide cacodylique et de nitrate d'argent. Un phénomène remarquable accompagne sa formation. D'abord le sel neutre se sépare en aiguilles soyeuses qui se changent bientôt en écailles également soyeuses. Ce sel

noircit rapidement à l'air, et brûle avec explosion, il renferme :

$$AgO\,Az^2\,O^5 + AgO,\,C^8\,H^{12}\,As^2\,O^3.$$

Le sel de mercure ne cristallise qu'en présence d'un excès d'acide cacodylique. Il forme des aiguilles soyeuses très fines qui se groupent en étoiles. L'eau le décompose en séparant de l'oxyde de mercure. Le sel de potasse est soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool et l'éther. Il se précipite en cristaux radiés comme la wavellite. En faisant bouillir une solution alcoolique de l'acide avec une solution également alcoolique de chlorure de cuivre, on obtient un précipité pulvérulent d'un vert jaunâtre, formé de sept atomes de chlorure de cuivre pour un atome de bicacodylate de cuivre.

3991. *Sulfure de cacodyle.* Le cacodyle se combine directement avec un atome de soufre, quand les deux matières parfaitement sèches sont mises en contact. La même combinaison peut se former en distillant le chlorure de cacodyle avec le sulfure de baryum; cette combinaison est liquide, et ne se solidifie pas, même à une basse température. En ajoutant du soufre, le radical s'empare d'un nouvel atome de ce dernier, et on obtient une masse blanche solide, soluble dans l'éther, où elle cristallise en prismes quadrilatères obliques. Ce dernier corps peut encore se combiner avec une nouvelle quantité de soufre par simple digestion à sec, et forme une masse confuse de cristaux aciculaires. La manière dont l'hydrogène sulfuré se comporte avec les cacodylates alcalins, rend très probable la supposition que ces cristaux aciculaires correspondent à l'acide cacodylique. Mais ce dernier sulfure ne peut exister qu'à l'état anhydre; sous l'influence des dissolvants, il se décompose en soufre et bisulfure de cacodyle. Le cacodyle peut donc se combiner au soufre, et former deux sinon trois sulfures parfaitement analogues aux trois oxydes, c'est à dire :

$$C^8\,H^{12}\,As^2,\,S$$
$$C^8\,H^{12}\,As^2,\,S^2$$
$$C^8\,H^{12}\,As^2,\,S^3$$

On obtient le monosulfure en distillant une dissolution de sulfhydrate de sulfure de baryum avec du chlorure de cacodyle; il se dégage de l'acide sulfhydrique avec effervescence. La température étant portée à 100°,

la matière sulfurée passe à la distillation avec la vapeur d'eau, et il ne reste que du chlorure de baryum dans la cornue. Cette réaction s'explique d'une manière simple. En effet, on a :

$$Kd\,Ch^2 + Ba\,S,\,H^2S = Kd\,S + Ba\,Ch^2 + H^2\,S.$$

Ce composé peut s'obtenir en grande quantité, en employant le liquide acide qui distille dans la préparation de la liqueur de Cadet; en y ajoutant du sulfhydrate de sulfure de baryum, il se précipite du sulfure de cacodyle, qui est presque aussi insoluble dans cette liqueur acétique, que dans l'eau.

Le protosulfure de cacodyle, à l'état de pureté, est un liquide éthéré, blanc, transparent, ne fumant pas à l'air, d'une odeur pénétrante et éminemment repoussante, qui rappelle à la fois celle du mercaptan et celle de l'oxyde de cacodyle. A—40°, il est encore liquide; il bout bien au dessus de 100°. Néanmoins, il passe facilement à la distillation avec la vapeur d'eau. Chauffé au rouge naissant dans un tube, il se sublime de l'arsenic, du sulfure d'arsenic et il y a dépôt de charbon. Le sulfure de cacodyle est inflammable, et brûle avec une flamme jaune, colorée en bleu sur les bords. Il est presque insoluble dans l'eau, bien qu'il lui communique une odeur très forte. Il se mêle à l'alcool et à l'éther en toutes proportions; l'eau le précipite de ces dissolutions. Le sulfure de cacodyle peut se combiner avec le soufre, et forme une combinaison plus sulfurée, soluble dans l'éther, qui se dépose de ce dissolvant sous forme cristalline. Au contact de l'air, le sulfure de cacodyle se change en cristaux qui consistent en acide cacodylique, et en une matière qui n'a pas été suffisamment examinée. L'acide chlorhydrique le décompose avec formation de chlorure de cacodyle, et dégagement d'acide sulfhydrique. Les acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, dégagent aussi de l'acide sulfhydrique, et il se fait un sel d'oxyde de cacodyle. L'acide acétique ne le décompose pas.

Il renferme :

C^8........	305,74	21,1
H^{12}.......	74,88	4,9
As^2.......	940,08	61,8
S........	201,16	12,2
	1521,86	100,0

La densité de la vapeur de ce composé a été trouvée égale à 7,7, le calcul donne 8,4.

Bisulfure de cacodyle. Cette combinaison s'obtient au moyen du protosulfure de cacodyle; pour 100 parties de sulfure anhydre, on ajoute 13,2 parties de soufre sec. Avec ces doses, la dissolution est complète. On dissout dans l'éther la masse blanche ainsi obtenue et les cristaux qui s'en déposent sont presque purs. Pour les obtenir parfaitement purs, on ajoute quelques gouttes de protosulfure, et on fait cristalliser dans l'alcool aqueux. Ces cristaux sont de larges tables rhomboédriques inaltérables à l'air, douées à un haut degré de l'odeur de l'assa-fœtida. Au dessus de 40° cent., ils fondent en un liquide incolore, qui forme, en se refroidissant, une masse de cristaux radiés. A une plus forte chaleur, il se décompose, comme l'or mussif, en soufre libre et en protosulfure de cacodyle. Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais complètement insoluble dans l'eau. L'acide nitrique concentré l'oxyde avec violence ; l'acide fumant va même jusqu'à l'enflammer. On peut le réduire avec autant de facilité qu'on en a à le former; le mercure à froid le transforme en sulfure de mercure et proto-sulfure de cacodyle.

Persulfure ou trisulfure de cacodyle. L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide cacodylique et ses sels, rend l'existence d'un sulfure, correspondant à l'acide, presque certaine. Quand on fait passer le gaz sec sur de l'acide cacodylique anhydre à froid, il se produit dans le vase une température si élevée, qu'il est nécessaire de le refroidir pour empêcher la décomposition du produit en protosulfure, bisulfure de cacodyle, et soufre libre. On obtient le même effet, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'acide cacodylique.

En faisant passer le gaz sur du cacodylate de potasse dissous, il n'y a pas de précipité, tant qu'on n'ajoute pas un acide plus énergique. Alors, le précipité est identique avec celui qu'on obtient de l'acide cacodylique lui-même.

En ajoutant à la solution, de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'on remarque une légère réaction acide, il ne se produit pas de précipité.

Les dissolutions de sels métalliques produisent, du reste, dans ce mélange des précipités semblables aux cacodylates,

dans lesquels le trisulfure de cacodyle joue le rôle d'acide, et le sulfure métallique le rôle de base.

Jusqu'ici, on n'a pu cependant isoler le trisulfure de cacodyle, et on ne le connaît que dans ces combinaisons.

Séléniure de cacodyle. Il s'obtient en distillant deux ou trois fois du chlorure de cacodyle pur avec une dissolution aqueuse de séléniure de sodium. Il distille à la faveur des vapeurs d'eau. A l'état de pureté, le séléniure de cacodyle est blanc, transparent, très fétide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est représenté par la formule :

$$C^8 H^{12} As^2 Se.$$

3992. *Chlorure de cacodyle.* Ce composé ne peut s'obtenir à l'état de pureté, en distillant l'oxyde de cacodyle avec de l'acide chlorhydrique, parce qu'il se forme un oxychlorure qui n'est pas complètement décomposé même par des distillations répétées avec l'acide chlorhydrique. Il est préférable de distiller le composé de bi-chlorure de mercure et d'oxyde de cacodyle avec de l'acide chlorhydrique très concentré. Le produit distillé ne doit pas être traité par l'eau; on le dessèche sur du chlorure de calcium puis par de la chaux vive, et l'on distille dans une atmosphère d'acide carbonique en vases clos. Voici la réaction :

$$Kd\ O\ Hg^2\ Ch^4 + Ch^2\ H = Kd\ Ch^2 + H^2\ O + Hg^2\ Ch^4.$$

Ainsi obtenu, ce chlorure se présente comme un liquide éthéré incolore qui ne se solidifie pas même à — 45°, et qui bout vers 100°, en donnant une vapeur incolore, et spontanément inflammable à l'air. Mêlée d'oxygène dans un flacon, cette vapeur détonne violemment par la chaleur. Si l'on fait arriver lentement de l'air en contact avec le chlorure de cacodyle, il s'en dépose de beaux cristaux blancs. Le chlorure de cacodyle s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore; il se dépose beaucoup de charbon. Il ne fume pas à l'air, mais il exhale une odeur pénétrante plus dangereuse par ses effets que celle de l'oxyde de cacodyle. Mêlé à l'air, à dose un peu forte, il exerce une telle influence sur la membrane pituitaire, que celle-ci se gonfle et que le sang sort par les yeux. Versé dans l'eau, il se rassemble au fond du vase; sans se dissoudre en quantité appréciable, il communique à l'eau

son odeur pénétrante. Il est insoluble dans l'éther, soluble au contraire en toutes proportions dans l'alcool. Mis en contact avec les dissolutions d'argent, il abandonne la totalité de son chlore à l'état de chlorure d'argent. La chaux et la baryte caustique ne lui enlèvent pas de chlore à froid. Les acides faibles ne le décomposent pas; les acides sulfurique et phosphorique en dégagent de l'acide chlorhydrique.

Il renferme:

C^8	17,32
H^{12}	4,24
As^2	53,34
Ch^2	25,10
	100,00

Chlorure de cacodyle hydraté. Ce produit, d'une consistance visqueuse, se forme quand on fait passer de l'acide chlorhydrique sec dans de l'oxyde de cacodyle; il accompagne le chlorure de cacodyle liquide; mis en contact avec le chlorure de calcium, il lui abandonne de l'eau, et donne du chlorure de cacodyle presque pur.

Iodure de cacodyle. Lorsqu'on distille de l'oxyde de cacodyle avec de l'acide iodhydrique concentré, il passe avec l'eau, l'iodure de cacodyle, sous forme d'un liquide huileux, jaunâtre, qui, par le refroidissement, dépose des cristaux transparents en tables rhomboïdales. Liquide, il est jaunâtre, légèrement sirupeux, d'une odeur repoussante analogue à celle du chlorure de cacodyle. Sa densité est plus grande que celle du chlorure de calcium fondu. A 10 degrés, il est encore liquide; son point d'ébullition est placé fort au delà de 100 degrés. Néanmoins, il distille facilement dans un courant de vapeurs d'eau; sa vapeur est d'une couleur jaune. Exposé à l'air, il ne fume pas; bientôt, on voit se déposer au sein de la liqueur de beaux cristaux prismatiques. L'iodure de cacodyle est soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau. L'acide sulfurique le décompose en mettant de l'iode à nu, il en est de même de l'acide nitrique. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme éclatante et il se développe des vapeurs d'iode.

Il renferme:

C^8	10,55
H^{12}	2,58
As^2...............	32,43
I^2	54,44
	100,00

Brômure de cacodyle. On l'obtient en distillant la combinaison de bichlorure de mercure et d'oxyde de cacodyle avec de l'acide brômhydrique le plus concentré possible. C'est un liquide parfaitement semblable au chlorure de cacodyle. Nous exprimerons sa composition par $Kd\ Br^2$.

Fluorure de cacodyle. Il se forme dans des circonstances analogues à celles des préparations précédentes. C'est un liquide semblable au chlorure, qui a pour composition $Ko\ Fl^2$.

3993. *Cyanure de cacodyle.* Cette substance, d'une énergie toxique extraordinaire, est aussi remarquable par sa tendance à la cristallisation. On l'obtient, par cette raison, très facilement à l'état de pureté. Lorsqu'on distille de l'acide cyanhydrique concentré avec de l'oxyde de cacodyle, il se produit du cyanure de cacodyle, mais ce produit reste mêlé à beaucoup d'oxyde. Cette préparation ne peut être maniée sans danger. La réaction est d'ailleurs très simple:

$$Kd\ O + H^2\ Cy^2 = Kd\ Cy^2 + H^2\ O.$$

Le procédé de préparation le moins dangereux et qui réussit le mieux, consiste à traiter par l'oxyde de cacodyle une dissolution concentrée de cyanure de mercure. Tandis qu'une portion de l'oxyde est acidifiée, le cacodyle d'une autre portion s'unit au cyanogène; le cyanure se rassemble sous l'eau, dans le récipient, à l'état d'un liquide huileux jaunâtre, qui ne tarde pas à se prendre, en beaux cristaux prismatiques, par le refroidissement. On décante le liquide et l'on exprime les cristaux qu'on fond et qu'on distille sur de la baryte. On s'arrête quand la moitié de la matière a passé à la distillation; on fond de nouveau les cristaux obtenus en plongeant le tube en verre dans de l'eau à 50° ou 60°, et quand les deux tiers environ de la liqueur sont solidifiés, on fait écouler la partie liquide. On répète cette opération jusqu'à ce que la masse demeure incolore. Il est

inutile de répéter que toutes ces manipulations doivent être exécutées, autant que possible, au sein d'une atmosphère d'acide carbonique.

Ainsi obtenu, le cyanure de cacodyle fond à 33° en un liquide éthéré incolore, réfractant fortement la lumière, et qui, à une température de 32° 5, se prend en une masse cristalline d'un éclat gras. La tendance de cette substance à la cristallisation est remarquable. Le cyanure de cacodyle bout vers 140°; il est peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette substance est, sans contredit, la plus vénéneuse des combinaisons du cacodyle. Quelques centigrammes répandus à l'état de vapeur à la température ordinaire, dans l'atmosphère d'une chambre, suffisent pour déterminer des engourdissements des mains et des pieds, des vertiges et des bourdonnements dans les oreilles. Ces symptômes peuvent être suivis de syncopes, mais en général, ils ne sont pas de longue durée, et se dissipent rapidement, si l'on se soustrait à temps à l'influence délétère de cette substance.

Le cyanure de cacodyle forme, dans les dissolutions d'argent, un précipité de cyanure d'argent. Il réduit le nitrate de protoxyde de mercure, mais ne trouble pas le nitrate de bioxyde; mis en contact avec le bichlorure de mercure, il donne un précipité abondant qui est une combinaison de bichlorure de mercure et d'oxyde de cacodyle. La dissolution, décomposée par les sels de protoxyde de fer, précipitée par la potasse, puis traitée par l'acide acétique jusqu'à dissolution du précipité ferrugineux, ne fournit point de bleu de Prusse. Le cyanure de cacodyle n'est donc point décomposé par les acides faibles, et il se comporte à l'égard des acides forts, comme tous les cyanures métalliques solubles. Il renferme :

C^{12}	27,5
H^{12}	4,5
Az^{2} ...	10,7
As^{2}	57,3
	100,00

3994. *Oxychlorure de cacodyle.* Ce produit s'obtient soit en traitant le chlorure Kd Ch^{2} par l'eau, soit, et plus facilement encore, par la distillation de l'oxyde de cacodyle avec l'acide chlorhydrique liquide; on le purifie en le distillant

sur un lait de craie à l'abri du contact de l'air. Il a pour composition :

C^8	18,22
H^{12}	4,46
As^2	56,04
$Cl^{3}/_{2}$	19,79
$O^{1}/_{4}$	1,47
	100,00

D'où l'on tire la formule

$$C^8 H^{12} As^2 O + 3 (C^8 H^{12} As^2 Cl^2) = Kd O + 3 Kd Cl^2$$

ce qui en fait une combinaison de 1 atome d'oxyde de cacodyle et de 3 atomes de chlorure du même radical.

L'oxybrômure de cacodyle présente les plus grands rapports avec le composé précédent ; on l'obtient par la même réaction. On peut représenter sa composition par

$$Kd O + 3 Kd Br^2.$$

L'oxyiodure de cacodyle se forme par les mêmes procédés que les composés qui précèdent. Il offre une composition semblable.

Brômhydrargyrate d'oxyde de cacodyle. Ce composé présente la plus parfaite analogie avec le précédent.

Action du chlorure de cacodyle sur la dissolution de platine. Lorsqu'on mêle une dissolution de chlorure de cacodyle et une dissolution de platine, il se forme un abondant précipité rouge brique. Ce précipité éprouve, pendant le lavage ou par son ébullition dans l'eau, une action très remarquable ; il disparaît et la dissolution devient presque incolore ; les réactifs ordinaires ne peuvent plus accuser dans cette liqueur, ni la présence du cacodyle, ni celle du platine.

L'évaporation de cette liqueur fournit, après le refroidissement, une matière très stable, qui se présente sous la forme de longues aiguilles cristallines parfaitement blanches. Cette matière correspond à une combinaison de platine obtenue par M. Reiset. Elle n'en diffère qu'en ce que le cacodyle remplace l'ammonium.

Elle renferme un radical composé, contenant du platine ; radical, qui peut s'unir au chlore, au brôme, à l'iode, au

cyanogène, etc., et qui fournit une base salifiable en s'unissant à l'oxygène. Cette base forme des sels cristallisés.

Chlorhydrargyrate d'oxyde de cacodyle. Lorsqu'on traite une dissolution alcoolique étendue d'oxyde de cacodyle par une solution également étendue de bichlorure de mercure, il se forme un précipité blanc abondant qui consiste en une combinaison d'oxyde de cacodyle et de bichlorure de mercure; l'odeur pénétrante de la dissolution disparaît complètement. On exprime le précipité, on le dissout dans l'eau bouillante, et on le fait cristalliser à plusieurs reprises.

Les résultats fournis par l'analyse, conduisent à la formule brute $C^8 H^{12} As^2 O, Hg^2 Cl^4$. On peut en déduire deux formules rationnelles différentes, savoir :

$$Kd\,Cl^4 + Hg^2\,O$$
$$\text{ou} \quad Kd\,O + Hg^2\,Cl^4$$

Mais la seconde est la plus probable. En effet, lorsqu'on arrose la combinaison avec de l'acide iodhydrique, il se forme instantanément du biiodure rouge de mercure qui se dissout ensuite dans l'acide en excès; en même temps, il se sépare des gouttes huileuses jaunâtres d'iodure de cacodyle; il reste dans la cornue de l'iodhydrate de bichlorure de mercure. On a en effet :

$$Kd\,O + Hg^2 + 2\,H^2\,I^2 = Kd\,I^2 + Hg^2\,Cl^4 + H^2\,I^2.$$

Avec l'acide chlorhydrique et les autres hydracides, la réaction est analogue.

Les oxacides forts, et notamment l'acide phosphorique, agissent à peine sur ce composé; à la distillation, il passe un peu d'eau ayant l'odeur de chlorure de cacodyle, mais ne contenant qu'une trace de cette matière.

La distillation de ce composé avec l'acide phosphoreux fournit du chlorure de cacodyle, et il se sépare du protochlorure de mercure. En effet

$$2(Kd\,O + Hg^2\,Ch^4) + P^2\,O^3 = Kd\,Ch^2 + 2\,Hg^2\,Ch^2 + P^2\,O^5.$$

Une addition plus forte d'acide phosphoreux opère enfin une réduction complète du mercure. L'étain, le mercure métallique, et en général tous les agents qui réduisent le bichlorure de mercure, se comportent d'une manière analogue.

Le perchlorure d'or et les oxydes métalliques facilement réductibles, sont réduits par ce composé, comme ils le seraient par l'oxyde de cacodyle libre, avec production d'acide chlorhydrique et d'acide cacodylique :

$$Au^2 + 3\,H^2\,O + KdO = Au^2 + 3\,H^2\,Cl^2 + KdO^4.$$

Le chlorhydrargyrate d'oxyde de cacodyle obtenu à l'état de précipité, constitue une poudre cristalline d'un blanc éclatant; dissous dans l'eau chaude, il s'en sépare sous forme de houppes soyeuses. Il est aussi soluble dans l'alcool, et plus à chaud qu'à froid. Il est dépourvu d'odeur, mais si un peu de sa poussière se trouve entraînée dans les narines, on éprouve la sensation d'une odeur persistante et très désagréable. Sa saveur est métallique et rebutante : c'est un poison très énergique. Cette substance se décompose facilement par la chaleur, au contact de l'air, sans laisser de résidu.

3995. *Oxyde de paracacodyle.* Ce composé qui possède la même composition en centièmes que l'oxyde de cacodyle, se forme en même temps que l'acide cacodylique, par l'oxydation directe de la liqueur de Cadet pure. En faisant arriver l'air avec beaucoup de lenteur au contact du liquide, de manière à éviter non seulement l'inflammation, mais même un échauffement marqué de la matière, on finit par obtenir une masse sirupeuse, remplie de cristaux d'acide cacodylique. La partie qui demeure liquide, résiste d'autant plus à l'oxydation, que la quantité de cristaux formée est plus grande. Il arrive un moment où, même en chauffant la dissolution à 70°, et y faisant passer un courant non interrompu d'oxygène, on ne vient pas à bout de tout transformer en cristaux. En dissolvant cette masse visqueuse dans l'eau, et soumettant la dissolution à la distillation, il passe d'abord de l'eau douée d'une forte odeur d'oxyde de cacodyle, puis à 120° environ, une substance huileuse à peine soluble dans l'eau; cette huile séchée sur de la baryte caustique, et soumise à la distillation, à l'abri du contact de l'air, fournit l'oxyde de paracacodyle pur.

La formation de ce composé s'explique en admettant que l'acide cacodylique, résultant de l'oxydation directe du cacodyle se combine avec l'oxyde de cacodyle à l'état d'un composé salin soluble dans l'eau, qui résiste alors avec énergie à l'oxydation; ce composé chauffé à 150°, se défait

en ses éléments; seulement, au lieu d'oxyde de cacodyle, on obtient un composé isomérique. Si, au contraire, on distille à la même température le phosphate d'oxyde de cacodyle, on en obtient l'oxyde spontanément inflammable, doué de toutes ses propriétés primitives.

L'oxyde de paracacodyle renferme:

C^8.......	305,74	21,52
H^{12}......	74,88	5,27
As^2	940,08	66,14
O........	100,00	7,04
	1420,70	100,00

Erytrarsine. C'est un produit accessoire de la préparation du chlorure de cacodyle. Lorsqu'on fait passer les vapeurs de cacodyle ou d'oxyde de cacodyle à travers des tubes faiblement chauffés, de manière à ne produire qu'une combustion incomplète de ces matières, il se forme alors une assez grande quantité d'érytrarsine; mais, ainsi préparée, elle est constamment souillée d'arsenic métallique dont on ne peut la séparer. 100 grammes d'oxyde de cacodyle étant traités par l'acide chlorhydrique concentré, il s'est formé du chlorure de cacodyle et un précipité floconneux de couleur rouge brique; par la distillation, on sépare ce précipité du chlorure de cacodyle qui se volitalise; on purifie le résidu, qui s'est foncé en couleur, par une ébullition réitérée avec de l'alcool absolu. Il est nécessaire d'opérer à l'abri du contact de l'air; on dessèche ensuite le produit dans le vide sec.

Ainsi préparée, l'érytrarsine présente une masse solide sans saveur, d'un rouge foncé, ayant des reflets gris d'acier, sans indice de cristallisation; sa poussière est rouge-brique; elle ne se décompose que très lentement à l'air, en se couvrant d'une poussière blanche qui est de l'acide arsénieux. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; la potasse caustique ne la dissout pas non plus, l'acide nitrique concentré, mais non fumant, l'attaque aisément. Lorsqu'on la traite par l'acide nitrique rutilant et fumant, l'oxydation est si vive, qu'il y a production de lumière: exposée à l'air, l'érytrarsine brûle sans résidu avec une flamme arsénicale; chauffée dans un tube de verre, elle dégage des vapeurs dont l'odeur rappelle celle de l'alcarsine, donne un

résidu de charbon, et fournit un sublimé d'acide arsénieux et un anneau d'arsenic métallique.

5996. Si nous jetons maintenant un coup d'œil sur l'ensemble de ces composés pour essayer de nous en former une idée théorique, nous voyons clairement que le cacodyle est un corps tout à fait semblable à l'ammonium ou à l'éthyle regardé comme radical de l'alcool et des éthers. Seulement ici, au lieu de $C^8 H^{10}$, nous avons $C^8 H^8$ composé, où H^2 est

$$As^2 H^4$$

remplacé par l'arséniamide $As^2 H^4$ analogue à l'amide $Az^2 H^4$. Dans cette supposition, le cacodyle est un corps du même type que l'éthyle; l'oxyde de cacodyle correspond à l'éther; le chlorure à l'éther chlorhydrique, etc.

$C^8 H^{10}$ éthyle.	$\left.\begin{array}{r}C^8 H^8\\ As^2 H^4\end{array}\right\}$	cacodyle.
$C^8 H^{10}$ O éther.	$\left.\begin{array}{r}C^8 H^8\\ As^2 H^4\end{array}\right\}$	O oxyde de cacodyle.
$C^8 H^{10} Ch^2$ éther hydrochlorique.	$\left.\begin{array}{r}C^8 H^8\\ As^2 H^4\end{array}\right\}$	Ch^2 chlorure de cacodyle.

Il résulte de là que l'acide acétique de la série du cacodyle aurait pour formule :

$$\left.\begin{array}{r}C^8 H^6\\ As^2 H^4\end{array}\right\} O^4$$

Et que l'acide cacodylique de la série de l'alcool aurait pour formule :

$$C^8 H^{12} O^4.$$

Ces deux acides peuvent certainement être obtenus l'un et l'autre par des recherches convenablement dirigées, si comme tout l'indique l'acide cacodylique de M. Bunsen n'est pas l'analogue de l'acide acétique; cas, dans lequel il faudrait supposer dans l'analyse une erreur de H^4, ce qui est impossible.

Reste maintenant à étudier l'effet des véritables substitutions sur le cacodyle et ses dérivés. Comparer l'action du chlore, du brôme ou de l'iode sur l'éther chlorhydrique et sur le chlorure de cacodyle, sur le brômure ou le sulfure de ce radical, c'est ouvrir une carrière à nombre d'observations très dignes d'intérêt.

De même l'oxyde de cacodyle comparé à l'éther sulfurique dans de semblables réactions offrira sans nul doute des rapprochements importants.

On peut abandonner avec confiance ces études à la pénétration et à la persévérance de M. Bunsen, à qui la chimie est si redevable pour le zèle qu'il a déployé dans les recherches que nous venons d'analyser.

C'est à lui qu'il appartient aussi de résoudre une question curieuse, celle de l'existence des sels doubles du cacodyle analogues aux sulfovinates, sels dont la découverte conduirait d'ailleurs à celle de l'alcool cacodylique

$$\left.\begin{matrix} C^8\,H^8 \\ As^2\,H^4 \end{matrix}\right\} O + H^2\,O.$$

CHAPITRE VIII.

DES RÉSINES.

3997. Les résines sont des produits qu'on rencontre dans presque toutes les plantes; pour quelques unes en proportions presque insignifiantes; chez d'autres au contraire, en quantités tellement notables qu'on les exploite soit pour les besoins des arts, soit pour les usages de la médecine.

Nous ne traiterons dans ce chapitre que de ces dernières, laissant de côté le nombre si considérable de substances résineuses qu'on pourrait énumérer, mais dont les propriétés sont encore trop peu connues.

On peut employer pour l'extraction des résines deux procédés distincts : Le premier consiste à les retirer directement des arbres ou des arbustes qui les contiennent; la résine s'écoule spontanément, soit au moyen d'ouvertures accidentelles, soit à l'aide d'incisions qu'on pratique dans l'arbre et qui doivent pénétrer à travers l'écorce jusque dans le bois. Il s'écoule ainsi, non pas une résine pure, mais un mélange en proportions variables de résine et d'huile volatile. Pendant la saison chaude, ce mélange offre assez de liquidité pour s'écouler de ces ouvertures, au sortir desquelles il se durcit peu à peu, l'huile se vaporisant ou se résinifiant en partie. Enfin, en faisant bouillir

le mélange précédent avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'entraîne plus aucun principe volatil, on obtient la résine libre de toute matière huileuse.

Le second procédé consiste à réduire en fragments assez minces la matière ligneuse imprégnée de résine, et à la faire bouillir avec de l'alcool concentré. Celui-ci dissout la résine avec quelques autres matières. Lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution, la résine se précipite. En soumettant ce mélange à une distillation ménagée, on retire une partie de l'alcool, et la résine fondue s'agglomère au milieu de l'eau.

Quel que soit le procédé qui ait servi à leur extraction, les résines possèdent en général les propriétés suivantes. A l'état de pureté, elles n'offrent qu'une saveur et une odeur peu sensibles. Elles sont presque toujours translucides, rarement incolores, et présentent des couleurs qui tirent toujours sur le jaune ou le brun ; il en est un petit nombre seulement qui possèdent une couleur d'un bleu verdâtre. Elles cristallisent rarement, et dans ce cas leurs formes ne sont jamais bien nettement déterminées. Elles sont toutes insolubles dans l'eau, la plupart au contraire se dissolvent dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles.

La constitution chimique des résines a été le sujet de quelques hypothèses très faciles à comprendre, et qui devaient tout naturellement se présenter à l'esprit des chimistes, surtout après les recherches intéressantes de M. Bonastre, sur la séparation des divers principes immédiats de ces corps.

En voyant, en effet, les résines fournir par la distillation une certaine quantité d'un carbure d'hydrogène liquide, et laisser pour résidu une ou plusieurs matières résineuses oxygénées ; en voyant parmi ces matières, celles qui jouent le rôle d'acide se montrer plus riches en oxygène que celles qui se montrent neutres ; enfin, en tenant compte de la composition élémentaire de ces divers corps, on arrive à conclure que le carbure d'hydrogène, pris pour point de départ, si on ajoute à celui-ci deux molécules d'oxygène, on le convertit en résine acide, tandis qu'avec une quantité d'oxygène moindre on obtient la résine neutre.

Ainsi, en représentant par $C^{40} H^{32}$ l'essence de térébenthine, on devrait représenter par $C^{80} H^{64} O^4$, la colophane, par exemple ; telle est l'opinion de M. Rose.

M. Laurent a fait remarquer, toutefois, que les analyses de colophane et celles des acides sylvique et pinique qu'on en retire fournissent moins d'hydrogène que n'en exigerait la formule de M. Rose, et qu'elles se représentent mieux par $C^{80} H^{60} O^4$. Les analyses de MM. Blanchet et Sell, celles de M. Trommsdorf, et quelques analyses que j'ai faites moi-même, rendent probable une perte d'hydrogène au moment de la conversion de l'essence en colophane. La formule de M. Rose exigerait 10,5 d'hydrogène; celle de M. Laurent 9,9, et l'expérience n'en donne pas plus de 9,8. C'est là, du moins, ce que j'en ai obtenu avec la colophane et avec la résine soluble du baume de Canada.

Du reste, on peut, sans s'écarter des expériences, admettre que la formule de la colophane serait représentée par $C^{80} H^{60} O^5$. Ce sujet exige donc de nouvelles recherches, mais il n'en reste pas moins démontré que la conversion du carbure $C^{80} H^{64}$ en résine, exige à la fois une perte en hydrogène et une fixation d'oxygène.

La composition des résines neutres a été l'objet de difficultés analogues que l'élévation du poids atomique de ces corps et l'impossibilité de le déterminer rend très faciles à comprendre. Les analyses s'accordent assez généralement avec la formule $C^{80} H^{64} O^{3/2}$, qui pourrait se représenter par $C^{80} H^{64} O + C^{80} H^{64} O^2$. Mais, tout reste encore à faire, en quelque sorte, relativement à l'histoire de ce corps intéressant, qui est presque isomérique avec la cholestérine et auquel j'ai retrouvé la même composition dans les résines neutres, extraites de la résine de l'arbre à bray, de la résine alouchi, de la résine élémi, de la résine animé et que M. Boussingault a retrouvé dans la résine du ceroxylon andicola.

3998. Chauffées, les résines fondent; si l'on élève davantage la température, elles se décomposent. Lorsqu'on opère à l'air libre, elles brûlent avec une flamme plus ou moins rougeâtre, en répandant une fumée très épaisse. Distillées en vases clos, elles donnent naissance à des gaz carburés, à des huiles liquides qui consistent en des carbures d'hydrogène et en des composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène; ces produits possèdent une composition qui varie avec la nature de la résine employée. Enfin, on obtient toujours, pour résidu de ces

distillations, une quantité plus ou moins considérable de charbon.

L'oxygène et l'air sont sans action à froid sur les résines dans le plus grand nombre des cas. Néanmoins, on trouvera plus loin des détails qui tendent à prouver que certaines résines absorbent l'oxygène de l'air, et en sont plus ou moins modifiées. Le soufre et le phosphore peuvent s'unir avec un grand nombre d'entre elles par la simple fusion.

Une dissolution aqueuse de chlore décolore en grande partie la plupart des résines réduites en poudre. L'action du chlore sec sur les résines a été fort mal étudiée, et nous est encore inconnue.

Le brôme paraît agir sur elles à la manière du chlore. Le sulfure de carbone les dissout en général assez facilement.

Les acides minéraux concentrés décomposent les résines sous l'influence de la chaleur, en se décomposant eux-mêmes. A froid, l'acide sulfurique concentré les dissout, sans les altérer, en prenant une teinte rouge ou brune; la dissolution traitée par l'eau laisse précipiter la résine. Mais, lorsqu'on chauffe une résine avec de l'acide sulfurique, il se dégage des gaz sulfureux et carbonique, et l'on obtient pour résidu une matière charbonneuse mélangée avec une autre substance observée par Hatchett, et à laquelle on a assez improprement donné le nom de tannin artificiel.

L'acide nitrique dissout les résines à l'aide de la chaleur, avec dégagement de bi-oxyde d'azote; dans cette réaction, la résine est décomposée, et fournit des produits qui varient avec l'époque où l'action est arrêtée. Au commencement, il se produit des substances de nature résineuse, puis une matière d'un jaune-brun, visqueuse, en partie soluble dans l'eau et l'alcool. A la fin, on obtient avec certaines résines de l'acide oxalique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout les résines en petite quantité; il en est de même de l'acide acétique. Ces dissolutions sont précipitées par l'eau.

La plupart des résines se dissolvent soit à froid, soit à chaud, dans les dissolutions de potasse ou de soude caustiques, et forment des composés, qui sont de véritables sels dans lesquels l'alcali est quelquefois complètement neutralisé. Ces combinaisons constituent donc de véri-

tables résinates. Ceux de potasse et de soude sont généralement solubles dans l'eau. Les résinates de chaux, de baryte, ainsi que ceux des cinq dernières sections, sont complètement insolubles et peuvent s'obtenir par la méthode des doubles décompositions. L'ammoniaque se comporte à la manière des alcalis. Si l'on place de la résine réduite en poudre fine, sur le mercure, dans une cloche pleine de gaz ammoniaque, le gaz est absorbé, et il se produit une combinaison neutre qui tantôt est soluble dans l'eau et qui tantôt au contraire y est insoluble. L'ammoniaque en dissolution dans l'eau produit les mêmes phénomènes.

On ne connait, jusqu'à présent, aucune combinaison bien caractérisée d'une résine avec un sel. Plusieurs d'entre elles sont susceptibles, il est vrai, de se dissoudre dans les carbonates et les borates alcalins neutres. Mais, dans le premier cas, il se produit un résinate alcalin neutre, et un bi-carbonate : dans le second, il se forme pareillement un résinate alcalin et un bi-borate.

Les résines brutes renferment presque toujours une huile volatile qui les abandonne quand on les distille avec de l'eau. Cette huile consiste ordinairement en un carbure d'hydrogène.

Le résidu de la distillation renferme quelquefois une ou plusieurs résines acides seulement. Mais dans beaucoup de cas, il s'y trouve, en outre, une résine neutre que M. Bonastre appelait sous-résiné. Les résines acides sont en général solubles dans l'alcool froid, tandis que la résine neutre, bien moins soluble d'ailleurs, exige l'emploi de l'alcool bouillant. Cette matière neutre se trouve dans les résines de l'arbre à bray, dans les résines élémi, alouchi, animé, etc.

En outre, on trouve parfois avec la résine neutre, de la cire qui l'accompagne et dont la séparation ne s'effectue pas sans quelque difficulté. L'analyse de la cire du palmier pourra servir d'exemple pour ce genre de recherche.

Les résines acides sont toujours des mélanges de plusieurs résines distinctes, qu'on parvient à séparer en employant divers dissolvants, tels que l'alcool, l'éther, les huiles essentielles, les dissolutions de potasse ou de soude, d'acétate de plomb, et d'acétate de cuivre.

Lorsqu'on dissout certaines résines acides dans l'alcool et qu'on y verse une dissolution alcoolique d'acétate

de cuivre, il arrive quelquefois qu'une partie de la résine se précipite, ce qui permet de la séparer d'une autre portion qui demeure en dissolution. Le précipité obtenu est quelquefois aussi partiellement soluble dans d'autres véhicules, et peut alors être séparé en plusieurs principes. Enfin, lorsqu'on les traite par une dissolutiou aqueuse de potasse, de soude, ou d'ammoniaque, beaucoup de résines ne se dissolvent qu'en partie, d'où l'on doit conclure, en admettant qu'il n'y ait point d'action décomposante, que la résine primitive contenait deux substances résineuses au moins.

3999. Voici l'ordre que nous suivrons dans l'étude des résines :

1° Celles qui étant soumises à la distillation avec de l'eau, donnent une huile volatile, et laissent pour résidu une résine acide, ou bien un mélange de plusieurs résines, douées des propriétés acides. A ce groupe appartiennent la plupart des térébenthines, le baume de copahu, etc.

2° Celles qui, fournissant une huile volatile, lorsqu'on les distille avec de l'eau, et une ou plusieurs résines acides comme les substances du groupe précédent, contiennent en outre une résine neutre, assez généralement susceptible de cristalliser. Nous placerons ici la résine de l'arbre à brai, les résines animé, élémi, etc.

3° Le copal, le succin, la laque, et en général les résines qui ne fournissent pas d'huile volatile par leur distillation avec l'eau.

4° Les matières résineuses, qui renferment outre les résines proprement dites, des produits solubles dans l'eau, analogues aux gommes. Ce sont les gommes résines proprement dites.

5° Enfin, les composés, connus sous le nom générique de baumes, et qui renferment outre une huile volatile et des résines acides, des acides benzoïque ou cinnamique, ou du moins des matières capables de les former.

Premier groupe. *Résines, qui, soumises à la distillation avec de l'eau, donnent une huile volatile, et laissent pour résidu une ou plusieurs résines acides.*

4000. *Térébenthine.* C'est la résine molle qui s'écoule de plusieurs espèces de pins. Ses propriétés physiques varient probablement en raison de l'espèce, de l'âge de l'arbre, de

l'époque de la récolte, et du climat. Du moins, les différences entre les divers échantillons le font-elles supposer.

Chez les anciens, ce nom s'appliquait spécialement à la résine fournie par le *pistacia terebinthus*; on disait alors résine térébenthine, comme on dit aujourd'hui résine de gaïac; par extension on a appliqué le mot de térébenthine aux résines liquides produites par un grand nombre de conifères.

M. Guibourt qui a essayé de jeter quelque lumière sur la distinction des térébenthines, résume leurs caractères de la manière suivante :

Térébenthine de Chio. Nébuleuse ou presque opaque; très consistante et presque solide, d'un gris verdâtre ou jaune verdâtre; d'une odeur faible de fenouil ou de résine élémi, d'une saveur parfumée, privée de toute amertume et d'âcreté. Traitée par l'alcool rectifié, elle laisse un résidu insoluble, résineux, glutiniforme.

Térébenthine du mélèze. De la consistance du miel; visqueuse, coulant difficilement, si ce n'est en été; uniformément nébuleuse; couleur peu prononcée, jaune verdâtre; odeur tenace un peu fatigante; saveur amère et âcre, qui prend à la gorge; très peu siccative et conservant longtemps sa consistance à l'air; non solidifiable par un seizième de magnésie calcinée; entièrement soluble dans l'alcool rectifié.

Térébenthine du sapin. Laiteuse, mais devenant complètement transparente par le repos ou la filtration; très coulante; odeur très suave, analogue à celle du citron; saveur médiocrement âcre et amère; assez promptement siccative à l'air, et solidifiable à sa surface; solidifiable également par un seizième de magnésie calcinée. Pas entièrement soluble dans l'alcool. La solution, trouble et laiteuse d'abord, laisse déposer, en s'éclaircissant, une résine grenue, insoluble.

Baume du Canada, térébenthine de l'abies balsamea. Liquide, d'une transparence parfaite, quelquefois nébuleuse, mais devenant complètement transparente par le repos; presque incolore lorsqu'elle est récente, mais prenant, en vieillissant, une couleur jaune doré; odeur forte, *spéciale*, très agréable; saveur médiocrement âcre et amère; très siccative, devenant sèche et cassante à la surface, même dans des bouteilles fermées lorsqu'elles

sont en vidange; très imparfaitement soluble dans l'alcool.

Térébenthine de l'Epicea ou poix de Bourgogne. Solide, quoique coulante; très tenace, opaque, d'une couleur fauve; d'une odeur forte et balsamique, d'une saveur douce et parfumée non amère; non complètement soluble dans l'alcool.

Poix factice du pin maritime. Presque blanche ou d'un jaune pâle; solide, coulante, mais devenant sèche et cassante à sa surface. Saveur amère, très marquée; odeur forte de la térébenthine de Bordeaux ou de son essence, entièrement soluble dans l'alcool.

Térébenthine de Bordeaux. Epaisse, grumeleuse et se séparant en deux couches, l'une transparente, colorée, l'autre grenue, consistante et opaque; ou bien entièrement formée d'un dépôt grénu, consistante et opaque; d'une odeur forte et désagréable; d'une saveur âcre et amère; très siccative à l'air; très solidifiable par la magnésie; entièrement soluble dans l'alcool.

Nous allons étudier maintenant quelques unes de ces variétés avec plus de détail.

4001. *Térébenthine du sapin.* Celle-ci s'extrait par incision du sapin (*pinus abies*). Elle est visqueuse, épaisse, non transparente, d'un gris jaunâtre; elle possède une faible odeur et une saveur amère et brûlante. Cette térébenthine est composée d'après M. Unverdorben, d'une huile volatile, et de deux résines acides, que nous avons décrites dans le cinquième volume, sous les noms d'acides silvique et pinique. Les quantités relatives de ces deux résines varient même dans des portions de térébenthine qui viennent du même arbre. L'huile volatile varie de cinq à vingt-cinq pour cent du poids de la térébenthine. Pour séparer ces différentes matières, on distille la térébenthine avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci cesse d'entraîner de l'huile volatile; on sèche ensuite le résidu et on l'épuise par de l'alcool à 0,72, qui dissout l'acide pinique et laisse l'acide silvique. L'alcool retient en dissolution, outre l'acide pinique, une certaine quantité d'une résine indifférente, qu'on sépare en versant peu à peu dans la dissolution également alcoolique des deux résines une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. En évaporant la liqueur filtrée et la traitant par l'eau, on obtient la résine indifférente.

La térébenthine qui est restée à l'air jusqu'à ce qu'elle ait

commencé à durcir, contient plusieurs substances qu'on ne rencontre pas dans la térébenthine fraîche. Pour séparer ces différents produits, on dissout dans l'éther la résine de pin ou de sapin durcie, et on fait digérer cette dissolution avec de l'acétate de cuivre en poudre. La liqueur devient verte et contient en dissolution des résinates de cuivre, tandis qu'une des combinaisons produites, se dépose au milieu de l'acétate de cuivre non dissous. En lavant ce dépôt avec de l'éther puis avec de l'eau qui enlève l'acétate de cuivre, on obtient un résinate qui, dissous dans l'alcool aiguisé d'acide chlorhydrique, donne par la précipitation avec de l'eau une résine particulière.

La dissolution étherée, soumise à l'évaporation, fournit un mélange de silvate et de pinate de cuivre, qu'on sépare au moyen de l'alcool à 0,72. La dissolution alcoolique de pinate de cuivre contient en outre une résine indifférente dont nous avons déjà fait mention. L'ammoniaque caustique froide sépare à son tour cette résine en deux autres, dont l'une est soluble dans l'huile de pétrole, tandis que l'autre ne s'y dissout pas.

4002. *Térébenthine de Venise.* Elle s'extrait du *pinus larix*, et vient de la Styrie, de la Hongrie, du Tyrol et de la Suisse. Elle est limpide, transparente, incolore ou légèrement jaunatre, sa consistance est semblable à celle du miel. Son odeur est désagréable, sa saveur amère et brûlante. Elle est visqueuse, même après avoir été conservée longtemps dans des vases mal fermés; elle ne durcit qu'au bout d'un très long espace de temps. Elle fournit de 18 à 25 pour cent d'huile au moyen de la distillation. Cette térébenthine se dissout lentement dans l'alcool, mais en toutes proportions et sans laisser de résidu.

Lorsqu'on ajoute à la térébenthine une lessive de potasse en quantité suffisante, elle se dissout. La dissolution est limpide, d'un brun jaunâtre, balsamique, amère, et nullement alcaline. Cette combinaison se dissout facilement dans l'eau pure, mais si l'on ajoute du carbonate ou de l'hydrate de potasse en excès, la combinaison de térébenthine et de potasse vient nager à la surface de la liqueur, et se présente sous la forme d'un liquide transparent brun-jaunâtre, et dont la saveur est fortement alcaline.

La soude se comporte avec la térébenthine absolument comme la potasse. L'ammoniaque, au contraire, se

comporte d'une manière entièrement différente. A l'état concentré, cet alcali exerce peu d'action sur la térébenthine; mais si l'ammoniaque est un peu étendue, elle en dissout la majeure partie en se colorant en brun jaunâtre; la partie non dissoute se présente sous la forme d'une masse gélatineuse. Pendant le refroidissement, le tout se prend en une masse analogue, tandis qu'il se sépare un liquide brun qui peut être décanté. La masse gélatineuse délayée et agitée dans 40 à 50 fois son poids d'eau, donne une liqueur laiteuse qui se prend au bout de 12 heures en une gelée molle et blanche. En faisant égoutter cette matière sur un filtre, il s'écoule un liquide jaune et transparent. Cette liqueur étant décomposée par un acide, laisse précipiter une résine qui ne contient point d'huile volatile. Après la dessiccation à une douce chaleur, cette résine se présente sous forme d'une masse blanche poreuse, friable, à cassure terreuse. Si on la fait bouillir avec de l'eau, elle laisse dégager des traces d'huile volatile sensible seulement à l'odorat; pendant l'ébullition la résine fond et ressemble après le refroidissement à de la colophane ordinaire. La partie gélatineuse se contracte à mesure que la combinaison liquide s'en sépare. Elle consiste en une combinaison de l'ammoniaque avec une résine particulière et avec de l'huile de térébenthine. La résine débarrassée de l'huile par la distillation, se fige pendant le refroidissement, durcit, devient d'un brun jaunâtre, et ressemble beaucoup à la résine précédente; elle en diffère entièrement par sa solubilité dans l'huile de pétrole.

Si l'on pétrit de la térébenthine avec un dixième de son poids de magnésie, ces deux corps se combinent peu à peu, et au bout de 6 à 7 jours le mélange est devenu ferme. On a recommandé cette combinaison comme un moyen d'administrer la térébenthine sous une forme très commode.

D'après M. Unverdorben, la térébenthine de Venise fraîche renferme :

1° Une huile volatile facile à distiller.

2° Une huile qui passe plus difficilement à la distillation, et qui présente beaucoup de tendance à se résinifier.

3° De l'acide succinique que l'on trouve en dissolution dans l'eau avec laquelle on a fait bouillir la résine pour chasser l'huile volatile.

4° Trois résines distinctes.

4005. *Térébenthine de Strasbourg.* Cette térébenthine s'extrait de l'*abies pectinata.* Il faut en rapprocher la térébenthine du Canada, provenant de l'*abies balsamea*, et la térébenthine des Vosges, produit de l'*abies excelsa.* Elle est jaune pâle, transparente, plus fluide que la précédente, et d'une odeur agréable. D'après M. Cailliot, elle contient une huile volatile qu'on sépare par la distillation avec de l'eau. Il reste pour résidu une masse résineuse qui cède à l'eau bouillante une petite quantité d'acide succinique. La masse résineuse a fourni à M. Cailliot une matière nouvelle qu'il nomme *abiétine*, et qui se dépose en cristaux, qui affectent la forme de pyramides allongées et presque rectangulaires. Elle est inodore et sa saveur est presque nulle. Elle est très fusible. A l'état fondu, elle est incolore, limpide et de la consistance d'une huile grasse. Figée, elle est blanche, opaque et cristalline. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'alcool, surtout à la température de l'ébullition. Elle est soluble dans l'éther, l'huile de pétrole et l'acide acétique concentré, et cristallise quand ces liquides se volatilisent. La potasse en dissolution est sans action sur elle. Cette substance s'obtient en traitant la résine débarrassée d'huile par sa distillation avec de l'eau, au moyen de l'alcool absolu, qui laisse pour résidu une résine neutre. La dissolution alcoolique qui renferme l'abiétine avec une résine acide étant évaporée, donne une masse résineuse qu'on fait bouillir avec le double de son poids de carbonate de potasse dissous dans l'eau. On décante ensuite la liqueur alcaline et l'on délaye le résinate de potasse restant dans 25 à 30 fois son poids d'eau pure; par le repos, l'abiétine se dépose au fond de la liqueur sous forme cristalline.

D'après M. Cailliot, l'acide qui existe dans la térébenthine des abies serait distinct; il le nomme *acide abiétique.*

Cet acide est légèrement amer; il rougit la teinture de tournesol à l'aide de la chaleur.

A 55°, il fond, et se réunit en globules transparents, qui ont l'aspect de la colophane.

Il se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther; l'eau le sépare de ce dissolvant, et la résine se rassemble en masse jaunâtre poisseuse.

Il est soluble en toute proportion dans le naphte, et se

sépare sous forme cristalline. Cette solution n'est point troublée par l'eau.

En se combinant avec les bases, l'acide abiétique perd une certaine quantité d'eau, environ 5 pour 100.

L'abiétate de baryte contiendrait :

Acide sec. .	100
Baryte	40

L'huile volatile des térébenthines des *abies pectinata* et *excelsa*, possède une odeur aromatique agréable. Sa saveur est chaude, mais sans âcreté. La densité de ces huiles varie dans chaque espèce.

Exposées à un froid continu de — 20°, ces différentes essences n'ont offert aucun indice de matière cristallisable.

La *résine neutre insoluble* paraît être la substance que j'ai désignée déjà sous le nom de sous-résine.

Elle est peu différente dans ces divers *abies*, mais on ne l'a peut-être pas obtenue bien pure.

Elle est blanche, pulvérulente, sans forme cristalline, distincte, âpre, rude et sèche au toucher, insipide, sans action sur le tournesol, non phosphorescente par le frottement, insoluble à froid dans l'alcool à 40°, dans le naphte et les lessives alcalines.

Voici du reste, la composition de ces térébenthines, d'après M. Cailliot.

	de Strasbourg.	des Vosges.
Huile volatile.	35,70	34,5
Abiétine	10,85	11,5
Acide abiétique.	46,39	45,4
Sous-résine.	6,20	7,4
Extr. aqueux contenant de l'acide succinique.	0,86	1,2
	100,00	100,0

4004. *Térébenthine de Bordeaux*. En étudiant la térébenthine du pin maritime qui croît dans les landes de Bordeaux, M. Laurent a obtenu une grande quantité d'une résine cristallisée en prismes droits déliés, qui possède des propriétés acides, et à laquelle il a donné le nom d'acide *pimarique*.

Cet acide est incolore ; il fond à 125°, et produit en se

figeant, une masse incolore, transparente et vitreuse. Il cristallise en prismes droits, tandis que l'acide silvique, d'après M. Unverdorben, cristallise en prismes rhomboïdaux. L'acide pimarique est du reste isomérique avec l'acide silvique.

L'acide cristallisé exige dix fois son poids d'alcool pour se dissoudre complètement, tandis que l'acide fondu se dissout dans son propre poids de ce véhicule; mais il repasse bientôt dans cette dissolution à l'état primitif, et se dépose sous forme cristalline. L'acide pimarique peut se distiller dans un appareil privé d'air sans éprouver de changement dans sa composition, et le produit qui passe à la distillation, ressemble parfaitement à l'acide pimarique lui-même. Mais, sa dissolution alcoolique le laisse déposer par le refroidissement, sous forme de tables triangulaires, dont le sel de plomb cristallise en aiguilles quadrangulaires; le pimarate de plomb, au contraire, ne cristallise pas.

4005. *Baume de la Mecque.* Il s'extrait en Judée et en Egypte de *l'amyris gileadensis* ou de *l'amyris opobalsamum.* On l'obtient en faisant des incisions dans cet arbre. Il est d'un jaune clair très fluide et doué d'une odeur agréable, qui tient à la fois de celle de la sauge et du citron.

D'après les analyses de M. Bonastre, le baume de la Mecque contient une huile volatile, une résine soluble et molle, une résine insoluble dans l'alcool froid, et des traces d'une matière colorante amère.

L'huile volatile est fluide, incolore, possède une odeur agréable et une saveur âcre. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles volatiles et les huiles grasses. L'acide sulfurique la dissout en prenant une couleur rouge foncé; l'eau la précipite à l'état résinifié. L'acide nitrique la résinifie également.

La résine insoluble est d'un jaune de miel, transparente, cassante; sa pesanteur spécifique est de 1,333. A la température de 44°, elle se ramollit, et à 90° sa fusion est complète. L'alcool et l'éther la dissolvent difficilement à froid, mais à chaud la dissolution s'opère aisément. Elle se dissout également dans les huiles grasses et volatiles. Les acides nitrique et sulfurique l'altèrent à chaud. Elle ne paraît pas se combiner avec les alcalis.

La résine molle est brune et fortement gluante. Elle est

inodore et sans saveur, après avoir été desséchée elle fond à 112°. Elle est insoluble dans l'alcool anhydre et aqueux, mais elle se dissout facilement dans les huiles grasses et volatiles. Les alcalis sont sans action sur elle.

Le baume de la Mecque était autrefois employé en médecine. Les Turcs l'administrent à l'intérieur comme remède fortifiant.

4006. *Sandaraque.* S'extrait du genièvre, ***Juniperus communis***, et selon Desfontaines, du *thuya articulata*, qui croît en Barbarie. On la rencontre dans le commerce sous la forme de petites larmes d'un jaune pâle, translucides, dures et cassantes, qui ne se ramollissent pas sous la dent. La saveur de la sandaraque est amère et balsamique, son odeur est faible et rappelle celle de la térébenthine. Sa pesanteur spécifique varie de 1,05 à 1,09. Elle est très fusible et complètement soluble dans l'alcool. Les acides sulfurique et nitrique se comportent avec elle comme avec les résines en général. D'après l'analyse de M. Unverdorben, la sandaraque serait formée de trois résines qu'il sépare de la manière suivante. On dissout la sandaraque dans l'alcool anhydre, et l'on ajoute à cette dissolution, une solution d'hydrate de potasse; il se précipite un résinate alcalin et la liqueur abandonnée à elle-même, dans un endroit frais, laisse déposer peu à peu une nouvelle portion de ce résinate. L'alcool retient en dissolution deux autres résines également combinées à la potasse; on décompose ces résinates au moyen de l'acide chlorhydrique faible. On lave et on dessèche le mélange des deux résines, qu'on sépare au moyen de l'alcool à 0,67, qui dissout l'une et qui laisse l'autre en liberté.

La sandaraque entre dans la composition des emplâtres, des onguents, des poudres fumigatoires et des vernis. Frottée sur le papier, elle l'empêche de boire l'encre, même quand la surface a été entamée par le grattoir.

DEUXIÈME GROUPE. ***Résines qui donnent, outre une huile volatile, et une résine acide, une résine neutre cristallisable.***

C'est de ce groupe que M. Bonastre a extrait la substance vraiment intéressante à laquelle il a donné le nom de sous-résine. C'est un produit cristallisable en aiguilles soyeuses, très électrique par le frottement, phosphorescent quand il

est bien pur, et dépourvu des caractères acides qu'on trouve dans les résines proprement dites.

Il se dissout dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement. L'éther sulfurique, les huiles essentielles, les huiles grasses, le dissolvent aussi. Quelquefois la sous-résine est accompagnée de cire dont il est difficile de la débarrasser. Elle renferme :

68 atomes carbone........	85,0
56 atomes hydrogène......	11,6
1 atome oxygène........	3,4
	100,0

4007. *Résine animé.* Cette résine s'extrait de *l'hymenæa courbaril*, arbre qui croît dans l'Amérique méridionale. Cependant, tout porte à croire qu'on la tirait autrefois du *pinus dammara*, qui croît en Afrique. Il faut admettre que le copal et l'animé ont été le sujet de confusions très fréquentes. Elle se présente sous la forme de morceaux dont la couleur est jaune pâle, et la cassure vitreuse; la surface de ces morceaux est ordinairement recouverte d'une poussière blanche, semblable à la farine. Elle renferme des traces d'une huile volatile, qui lui communique une odeur agréable. L'alcool froid qu'on fait digérer avec cette résine, ne la dissout pas complètement; le résidu se dissout dans l'alcool bouillant, et la liqueur saturée, abandonnée à elle-même, le laisse déposer sous forme cristalline par le refroidissement. Les cristaux sont incolores, susceptibles de se sublimer sans décomposition.

La résine animé est employée en médecine; on la fait entrer dans la composition de quelques vernis.

Résine élémi. Cette résine s'extrait de *l'amyris elemifera*, arbuste de l'Amérique méridionale. Elle est jaunâtre, transparente, molle, odoriférante; sa pesanteur spécifique est égale à 1,08. D'après M. Bonastre, la résine élémi renferme 60 parties d'une résine transparente, soluble dans l'alcool froid, et qui rougit la teinture de tournesol; 24 parties d'une résine qui ne se dissout que dans l'alcool bouillant et qui se dépose de ce véhicule sous forme cristalline par le refroidissement; 12,5 d'une huile volatile incolore qui, d'après M. Deville, possède la même composition que les essences de térébenthine et de citron, et qui présente des réactions analogues; enfin, une matière extractive amère.

M. Bonastre décrit en outre un sublimé cristallin et acide

qu'il a obtenu en petite quantité pendant la distillation de la dissolution alcoolique de la résine élémi, vers la fin de l'opération.

Résine caragne. Cette résine que les Indiens et les Espagnols désignent sous le nom de *caranna*, nous vient de la partie intérieure du continent d'Amérique, et des environs de Carthagène. Son odeur est analogue à celle de la tacamaque, mais beaucoup plus forte, et tenace. Elle durcit à l'air, mais lorsqu'on casse les morceaux, on s'aperçoit que l'intérieur possède une certaine mollesse. Elle est d'un noir verdâtre opaque, et présente, lorsqu'on l'écrase, une odeur de résine de pin et de tacamaque mêlées. Elle fond à une température peu élevée, et se dissout complètement dans l'alcool.

Résine alouchi. La résine caragne offre de grandes analogies avec une résine examinée par M. Bonastre, sous le nom d'alouchi : cependant cette dernière paraît en différer en ce qu'elle est plus aromatique, demi-transparente, et qu'elle fournit environ un cinquième de son poids d'une résine cristallisable, peu soluble dans l'alcool, et phosphorescente par le frottement.

Résine de l'arbre à bray. Sous ce nom, M. Bonastre a étudié une matière résineuse fort analogue aux précédentes, et provenant de l'*arbol a brea* de Manille. Elle renferme aussi une huile volatile, une résine acide et une résine neutre. Mais celle-ci est vraiment remarquable par la facilité avec laquelle elle cristallise et par sa phosphorescence.

L'analogie qui existe entre les produits qui précèdent deviendra plus manifeste par le résumé suivant des analyses de M. Bonastre :

	Résine élémi.	Résine alouchi.	Résine de l'arbol a brea.
Résine soluble....	60	68,2	61,3
Sous-résine.......	24	20,5	25,0
Huile volatile.....	12,5	1,6	6,3
Extrait amer.....	2	1,2	0,5
Acide...........	»	0,2	0,5
Impuretés........	1,5	4,2	6,4
Perte...........	»	4,1	0,0
	100,0	100,0	100,0

4008. *Mastic.* S'extrait par incision du *pistacia lentis-*

cus, dans l'île de Chio, et s'obtient sous la forme de grains, ou larmes jaunâtres, demi-translucides. Celui qu'on recueille sur le tronc forme le *mastic en larmes*; celui qu'on ramasse à terre constitue le *mastic commun*. Il se ramollit sous la dent, possède une faible saveur aromatique, un peu amère, et une odeur agréable. Aussi, s'en servait-on autrefois comme masticatoire pour parfumer l'haleine, d'où lui vient son nom. Projeté sur des charbons ardents il répand une odeur assez forte. Sa densité est de 1,074. Il contient deux résines dont l'une est soluble dans l'alcool aqueux, tandis que l'autre ne s'y dissout pas. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution alcoolique, la résine soluble se précipite sous forme d'une masse visqueuse, qui possède, dit-on, les propriétés de la partie insoluble, mais qui probablement renferme du chlore. En traitant le mastic par l'alcool faible, il laisse la masticine qui est une résine blanche, molle et tellement visqueuse, qu'on peut l'étirer en fils très longs; par la dessiccation et la fusion elle devient transparente et jaunâtre, et dans cet état on peut la réduire en poudre. Elle est soluble dans l'alcool anhydre, dans l'éther et dans l'huile de térébenthine. Si l'on pulvérise la partie qui avait refusé de se dissoudre dans l'alcool aqueux et qu'on la laisse pendant longtemps dans un endroit chaud, elle finit par devenir soluble dans l'alcool faible.

Le mastic entre dans la composition de plusieurs emplâtres, onguents, vernis et poudres fumigatoires.

4009. *Cire de palmier*. Selon M. Boussingault, la matière cireuse du palmier, *ceroxylon andicola*, contient, outre la cire, une résine que sa plus grande solubilité dans l'alcool permet d'isoler; on traite la *cera de palma* par un grand excès d'alcool bouillant; par le refroidissement, la plus grande partie de la cire se sépare; l'alcool froid contient le principe résineux; on réduit encore le liquide par l'évaporation ce qui en sépare de la résine mêlée encore de cire; l'évaporation ayant ramené la liqueur au quart du volume primitif, il se dépose une résine à structure cristalline et d'une blancheur éclatante.

La résine ainsi obtenue ne fond qu'à une température supérieure à 100° degrés; fondue, elle a la couleur et l'aspect du succin; ses propriétés chimiques la rapprochent des sous-résines de M. Bonastre; elle est soluble dans l'al-

cool, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid ; elle se dissout également dans l'éther et les huiles essentielles.

Cette résine a donné à l'analyse en moyenne.

Carbone...	83,3
Hydrogène.	11,5
Oxygène...	5,2
	100,0

Troisième groupe. *Résines qui ne fournissent pas d'huile volatile.*

4010. *Copal dur.* Cette résine s'écoule spontanément de *l'hymenæa verrucosa.* Elle se présente tantôt sous forme de morceaux volumineux, incolores ou légèrement jaunâtres, non transparents à l'extérieur et limpides à l'intérieur; tantôt elle est jaune brunâtre, et renferme dans son intérieur des insectes, et plus rarement des débris végétaux. Sa pesanteur spécifique varie de 1,045 à 1,139. Elle est très dure, à cassure conchoïde, presque inodore et insipide. Exposée à l'action de la chaleur, elle se ramollit, et devient élastique sans pouvoir s'étirer en fils. A une température plus haute, elle fond ; mais elle s'altère en même temps, et répand en bouillant des vapeurs d'une odeur aromatique analogue à celle du bois d'aloès.

A l'état naturel, elle est très peu soluble dans l'alcool anhydre ; mais lorsqu'on la fait bouillir avec ce liquide, elle se gonfle et se transforme en une substance visqueuse élastique. Pour opérer sa dissolution, on a recommandé de la suspendre dans la vapeur d'alcool bouillant; elle se dissout alors peu à peu et tombe goutte à goutte dans la liqueur contenue dans la cornue. Elle se gonfle dans l'éther et finit par s'y dissoudre complètement. Gonflée par l'éther au point de produire une masse sirupeuse épaisse, si on chauffe jusqu'à l'ébullition, qu'on la mêle avec de petites quantités d'alcool chaud à 0,85 et qu'on agite le tout, la résine se résout en une liqueur limpide que l'on peut ensuite étendre avec de l'alcool autant qu'on veut. Si l'on y ajoute au contraire de l'alcool froid ou en trop grande quantité à la fois, la masse se coagule et ne se dissout plus.

Il ne faut pas s'attendre toutefois à trouver dans toutes les variétés de copal, ces caractères assignés à cette résine par M. Berzélius, car M. Guibourt s'est assuré que le vrai copal renferme une résine soluble dans l'alcool, une autre

qui est soluble dans l'éther, et une troisième qui résiste à ces deux véhicules.

L'huile de pétrole dissout un pour cent de son poids de résine copale; l'huile de térébenthine en dissout un peu plus. Les alcalis caustiques la dissolvent facilement, surtout à chaud.

Du copal en poudre grossière mouillé avec de l'ammoniaque caustique, et maintenu dans un flacon bouché dans un endroit chaud, se gonfle et se convertit en une gelée transparente, qui, d'après M. Berzélius, forme avec une petite quantité d'eau, un mucilage trouble et visqueux et avec une grande quantité de ce liquide, une liqueur laiteuse qui ne s'éclaircit point. Celle-ci, lorsqu'on l'évapore, laisse avant que tout le liquide ait disparu, une masse blanche, visqueuse et élastique, qui peut être étirée en fils très longs. Cette substance desséchée ne se dissout qu'en quantité insignifiante dans l'alcool bouillant. Si, au contraire, on mêle avec de l'alcool la gelée qui provient de l'action de l'ammoniaque sur le copal, elle se dissout promptement et forme une liqueur limpide. La dissolution alcoolique de la gelée ammoniacale saturée autant que possible de copal, laisse sur les corps froids qu'on en a enduits, une couche de matière blanche et pulvérulente, qui à la température de 40°, se fond en une pellicule incolore, transparente et brillante, qui conserve de la mollesse tant qu'elle est chaude, mais qui devient ferme et tenace à la température ordinaire. Cette dissolution peut donc servir de vernis incolore, dans le cas où l'objet peut être chauffé, et où la présence de l'ammoniaque ne devient pas nuisible.

Avec le carbonate de potasse, le copal se ramollit sans se dissoudre et conserve ensuite pendant longtemps de la mollesse.

Le copal fondu bouillant diffère de celui qui ne l'a pas été. Pendant la fusion, il abandonne de l'huile volatile et de l'eau, et se dissout ensuite dans l'alcool et dans l'essence de térébenthine. La dissolution de copal fondu obtenue avec ce dernier véhicule, est souvent mélangée avec de l'huile grasse, siccative, et donne alors un vernis dur, incolore et transparent.

D'après M. Unverdorben, le copal contiendrait jusqu'à cinq résines différentes, dont quatre acides et une neutre.

Mais, comme c'est sur le copal d'Afrique que M. Unverdorben a opéré, et qu'on ne sait pas bien quelle est la

résine qui a été l'objet des expériences de M. Berzélius, toutes les propriétés qui précèdent ne s'appliquent pas avec certitude au copal dur, dont nous voulons surtout parler ici.

Dans une analyse d'un très bel échantillon du copal dur, j'y ai trouvé :

Carbone...	80,00
Hydrogène.	10,40
Oxygène...	9,60

M. Filhol, qui a repris récemment cette analyse a obtenu des résultats variables :

	Copal de Bombay.	Copal de Madagascar.	Copal de Calcutta.
Carbone....	79,70	79,80	80,66
Hydrogène..	9,90	10,78	10,57
Oxygène....	10,40	9,42	8,77

Mais le copal de Calcutta, en très beaux morceaux, lui a donné :

Carbone......	80,34	80,29
Hydrogène ...	10,32	10,52
Oxygène	9,14	9,14

Ce copal broyé et maintenu dans l'étuve pendant un mois, renfermait :

Carbone....	77,0
Hydrogène..	10,0
Oxygène....	13,0

Il avait donc absorbé de l'oxygène ; résultat qui devient encore plus évident, quand on analyse le copal broyé sous l'eau, et réduit ainsi en poudre impalpable.

Celui-ci renferme en effet :

Carbone....	71,4
Hydrogène..	9,2
Oxygène....	19,4

Alors il est devenu complètement soluble dans l'alcool mêlé d'éther, et presque entièrement soluble dans l'alcool.

Ce phénomène rend compte de la recommandation faite par les auteurs qui prescrivent de broyer avec de l'eau, le copal ou la sandaraque destinés à la fabrication des vernis.

D'après M. Filhol, le copal de l'Inde ne se dissout qu'autant qu'on l'a altéré. L'alcool à 67 centièmes en retire deux résines. L'alcool absolu lui enlève ensuite une

nouvelle résine soluble. L'éther sulfurique le ramollit, le gonfle et le convertit en une gelée volumineuse et transparente. Mais cette gelée ne se dissout pas. Il en est de même des essences de térébenthine, de lavande et de romarin.

L'ammoniaque et la potasse ne rendent ni l'un ni l'autre, le copal entièrement soluble.

Le copal de l'Inde, réduit en poudre, et traité par l'alcool à 67 centièmes, donne un liquide qui, précipité par une solution alcoolique d'acétate de cuivre, fournit d'abondants flocons d'un bleu verdâtre. Ceux-ci, séchés et repris par l'éther froid, fournissent un sel soluble dans l'éther, produit par une résine A, et laissent un sel insoluble peu abondant.

L'alcool à 67 centièmes avait retenu en dissolution un sel de cuivre formé par une résine B.

L'alcool anhydre appliqué au résidu lui enlève une portion nouvelle des résines A et B, et en outre une résine G.

Le nouveau résidu pris par la potasse, lui cède une nouvelle résine D, mêlée avec une portion de la précédente.

Il reste enfin une résine neutre E.

A. Cette résine est molle. Débarrassée d'une huile volatile, elle devient dure et cassante à froid. Elle est transparente, soluble dans l'alcool anhydre, ainsi que dans l'alcool faible, dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. Elle renferme $C^{80} H^{62} O^5$, ou par expérience :

Carbone....	77,0
Hydrogène..	10,1
Oxygène....	12,9

B. Molle, transparente, fusible bien au dessous de 100°, soluble comme la précédente. Privée d'huile volatile, elle lui ressemble en tout point, si ce n'est que ses combinaisons avec les bases se dissolvent dans l'alcool anhydre et même dans l'éther. Elle a la même composition.

G. Pulvérulente, blanche, peu fusible, se décomposant vers son point de fusion, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, forme des composés avec les bases qui sont insolubles dans ces deux véhicules. Elle renferme $C^{80} H^{62} O^3$, soit par l'expérience :

Carbone....	80,6
Hydrogène..	10,5
Oxygène....	8,9

D. Gélatineuse, puis blanche et pulvérulente. Insoluble dans l'alcool et l'éther, se dissout dans une solution alcoolique de potasse, ne fond qu'en se décomposant.

E. Masse gélatineuse, transparente, complètement insoluble dans tous les véhicules. Elle s'oxyde à l'air et y devient soluble. Elle renferme: $C^{80} H^{62} O^{2}$, soit par expérience :

Carbone....	81,7
Hydrogène..	10,4
Oxygène....	7,9

Copal tendre ou faux copal. Se rencontre, dans le commerce, en petite quantité mêlé au copal de l'Inde, et d'après M. Marchand, il en vient également du Brésil, sans aucun mélange. Celui de l'Inde est entièrement vitreux, translucide et presque aussi transparent que du cristal; mais il prend une teinte jaune à la surface en vieillissant. Il se présente généralement sous la forme de larmes, et possède une odeur faible et agréable. Il est très friable et conserve cette friabilité dans les vernis où on le fait entrer, ce qui fait qu'il est bien moins estimé que le copal dur.

Soumis à l'action de la chaleur, il devient élastique, mou, et se laisse tirer en fils aussi déliés que la soie. Il se dissout en partie dans l'alcool; la portion insoluble prend la consistance et l'aspect du gluten. Il se dissout presque complètement dans l'éther.

M. Filhol a fait l'analyse du copal tendre de l'Inde, et il y a trouvé :

Carbone....	85,3
Hydrogène..	11,5
Oxygène....	3,2

Résultat remarquable, en ce qu'il rapproche cette substance par la composition du moins des résines neutres, que M. Bonastre a nommées sous-résines. M. Filhol lui attribue la formule $C^{80} H^{64} O$.

4011. *Résine laque.* Exsude de plusieurs arbres de l'Inde, par suite de piqûres faites par la femelle d'un insecte hémi-

ptère nommé *coccus lacca*. La couleur rouge de la résine vient de ces insectes.

On cite parmi ces arbres, le *ficus religiosa* et le *ficus indica* ; mais c'est le *croton lacciferum*, qui paraît fournir cette substance en plus grande abondance. L'insecte s'y multiplie, se fixe à l'extrémité des jeunes branches, les pique et s'ensevelit dans le suc qui en sort. C'est en coupant les tiges et les branches enduites de résine et de couvée qu'on fait la récolte de la laque.

Il paraît qu'il est préférable de récolter la laque plutôt avant qu'après la sortie de l'insecte.

On connaît dans le commerce trois espèces de laque :

La laque en bâton, la laque en grains et la laque plate ou en écaille.

La laque en bâton est celle qui adhère aux extrémités des branches de l'arbre. Elle y forme une couche d'un brun foncé, d'une épaisseur variable. Elle est transparente sur les bords, et présente une cassure brillante; elle offre à l'intérieur un grand nombre de cellules disposées circulairement autour du bois, et dont plusieurs contiennent encore l'insecte entier. Cette laque possède une saveur astringente, et colore la salive lorsqu'on la mâche pendant longtemps. Projetée sur des charbons, elle brûle en répandant une odeur forte et agréable.

La laque en grains n'est autre que la laque en bâton, qui s'est brisée et détachée des branches, que l'on réduit en poudre grossière, et que l'on fait bouillir ensuite avec une faible dissolution de carbonate de soude, pour en extraire la matière colorante.

La laque en écaille se prépare en faisant fondre les deux autres espèces, après les avoir fait bouillir dans de l'eau pure ou alcalisée, les passant à travers une toile, et les coulant sur une pierre plate. Cette laque ressemble beaucoup au verre d'antimoine, mais elle varie en couleur, suivant qu'elle a été plus ou moins privée de son principe colorant; de là, les noms de laque en écaille, *blonde*, *rouge* ou *brune*.

Lorsqu'on traite la laque par l'alcool froid, et qu'on évapore la dissolution filtrée, on obtient pour résidu la matière résineuse. Cette substance, après la fusion, est brune, translucide, cassante, d'une densité égale à 1,139; fusible à une température peu élevée, et présentant alors

la consistance d'un liquide visqueux. Elle est soluble en totalité dans l'alcool anhydre, dans les acides chlorhydrique et acétique, ainsi que dans la dissolution de potasse et de soude qu'elle neutralise. Elle est soluble en partie seulement dans l'éther et les huiles volatiles.

D'après l'analyse d'Hatchett, les trois espèces de laque contiendraient les substances suivantes :

	Laque en bâton.	Laque en grains.	Laque en écaille.
Résine	68,0	88,5	90,9
Matière colorante	10,0	2,5	0,5
Cire	6,0	4,5	4,0
Gluten	5,5	2,0	2,8
Corps étrangers	6,5	0,0	0,0
Perte	4,0	2,5	1,8
	100,0	100,0	100,0

D'après John, la laque en grains renferme :

Résine en partie soluble dans l'éther	66,65
Substance particulière, désignée sous le nom de *Laccine*	16,75
Matière colorante	3,75
Acide laccique	0,62
Extractif	3,92
Peau d'insecte	2,08
Cire	1,67
Sels divers	1,04
Sable	0,62
Perte	2,55
	100,00

Suivant Unverdorben, la laque ne contiendrait pas moins de cinq résines distinctes, et renfermerait outre les principes que nous venons de citer des acides margarique et oléique.

On emploie dans la teinture deux préparations indiennes de la laque; l'une est le *lac-laque*, l'autre est le *lac-dye*, dont la préparation et l'usage seront étudiés avec les matières colorantes rouges.

La laque est employée comme dentifrice; on s'en sert dans la préparation des vernis; pour luter les pièces de

terre et de faïence et pour la fabrication de la cire à cacheter.

La cire rouge de qualité supérieure s'obtient en faisant fondre à une douce chaleur 48 parties de laque en écailles, 12 de térébenthine de Venise et 1 de baume du Pérou, et mêlant à la masse lorsqu'elle est en fusion 36 parties de vermillon; la masse refroidie jusqu'à ce qu'elle commence à devenir pâteuse, est roulée en cylindre ou comprimée dans des moules de laiton. Dans la cire commune, une grande partie de la laque est remplacée par de la colophane, et le vermillon par du cinabre.

4012. *Bétuline.* Cette substance existe dans l'épiderme du bouleau blanc (*betula alba*). On l'obtient sous forme de végétations lanugineuses, blanches, lorsqu'on chauffe de l'écorce de bouleau blanc lentement et à l'air libre, jusqu'à ce qu'elle soit devenue brune. Pour l'avoir pure, on peut employer la méthode suivante. L'écorce extérieure du bouleau, bien desséchée, est hachée en petits morceaux. On l'épuise ensuite par l'eau bouillante, on la sèche et on la traite enfin par l'alcool bouillant. Par le refroidissement, la liqueur filtrée laisse déposer la bétuline qu'on recueille sur un filtre; on la comprime ensuite et on la fait sécher. Ainsi préparée, elle se présente sous la forme d'une masse blanche pulvérulente. La bétuline est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle se dépose par l'évaporation de ce dernier liquide sous forme cristalline. Elle ne forme pas de cristaux réguliers, mais des masses mamelonnées; elle paraît parfaitement homogène et comme gommeuse sous le microscope. Elle fond vers la température de 200°. Fondue, elle offre l'aspect d'un liquide parfaitement incolore et transparent, et répand l'odeur particulière de l'écorce de bouleau chauffée. La bétuline peut être sublimée, mais il faut opérer dans un courant d'air pour qu'elle ne soit pas décomposée en partie par la chaleur.

La bétuline sublimée est si volumineuse que 8 à 10 grains occupent l'espace d'une livre d'eau. Cette substance renferme d'après M. Hess :

C^{80}	3060,0	81,11
H^{66}	412,5	10,92
O^{3}	300,0	7,97
	3772,5	100,00

La bétuline ne se combine ni avec les alcalis, ni avec les acides, et paraît jouir des propriétés qui appartiennent aux sous-résines.

Quatrième groupe. *Résines qui renferment des produits solubles dans l'eau, ou gommes résines des pharmacopées.*

4013. *Résine gaïac.* On extrait cette résine du *guayacum officinale.* A cet effet, on pratique dans cet arbre des incisions d'où elle s'écoule. On en retire aussi la résine par la fusion, en chauffant des parties de l'arbre qui en contiennent beaucoup. On peut enfin l'obtenir en épuisant le bois râpé par l'alcool, mêlant la dissolution avec de l'eau, et distillant ensuite ; la résine reste à l'état de pureté. On la rencontre dans le commerce sous forme de masses volumineuses, irrégulières, dures, demi-transparentes, dont l'extérieur est d'un vert brunâtre, et dont la cassure est brillante. Sa pesanteur spécifique varie de 1,205 à 1,228. Sa saveur est d'abord douçeâtre, elle devient ensuite amère, et produit un sentiment de chaleur brûlante dans le gosier. Son odeur est faible et agréable; projetée sur des charbons ardents, elle répand des vapeurs aromatiques.

Exposée à l'air sous forme de poudre fine, elle absorbe de l'oxygène, et devient verte. Lorsqu'on expose un papier enduit de teinture de gaïac aux rayons violets du spectre, il devient vert. Il reprend la couleur jaune qu'il avait auparavant sous l'influence des rayons rouges, ou bien si on le chauffe jusqu'à un certain point.

L'alcool dissout les neuf dixièmes de la résine de gaïac, la dissolution est brune, l'eau la précipite ; la résine précipitée se maintient longtemps en suspension, et passe sous forme laiteuse au travers du filtre. L'éther dissout moins de résine que l'alcool. L'huile de térébenthine la dissout mieux à chaud qu'à froid ; pendant le refroidissement, l'excès de la résine dissoute se dépose. La résine gaïac ne se dissout pas dans les huiles grasses.

Le gaz chlore et la dissolution aqueuse de ce gaz colorent la résine réduite en poudre, d'abord en vert, puis en bleu, et enfin en brun ; si l'on y ajoute de l'ammoniaque, la résine repasse au vert et s'y dissout avec une couleur verte. Le chlore fait naître un précipité bleu dans la dissolution alcoolique de la résine. L'acide sulfurique

dissout à froid la résine de gaïac réduite en poudre; la dissolution est rouge brun; l'addition de l'eau détermine la précipitation d'une résine de couleur lilas. L'acide nitrique d'une densité de 1,39 colore en vert la résine réduite en poudre, et la dissout avec dégagement de gaz; si la quantité d'acide employé est suffisante, et si l'ébullition est prolongée assez longtemps, elle se transforme en grande partie en acide oxalique. Si l'on verse dans une solution alcoolique de gaïac un peu d'acide nitrique concentré contenant de l'acide nitreux, la teinture devient verte.

Aux faits que nous venons de citer, nous en ajouterons d'autres, qui viennent d'être observés récemment par MM. Pelletier et Deville. La portion de la résine de gaïac insoluble dans l'eau et qui en constitue les neuf dixièmes, est en partie soluble dans l'ammoniaque. La partie soluble dans ce véhicule et celle qui ne s'y dissout pas, constituent deux substances bien distinctes. La première est la seule qui soit susceptible de se colorer à l'air; cette coloration se fait sous l'influence oxydante de ce milieu. Les acides sulfhydrique, sulfureux, et en général les substances qui exercent une action désoxygénante, ramènent la résine à son état primitif.

Non seulement ces deux résines possèdent des propriétés distinctes, mais elles ont encore une composition différente.

Lorsqu'on soumet la résine de gaïac brute à la distillation sèche, outre une très petite quantité de matières empyreumatiques qui ne se développent qu'à la fin de l'opération, quand on élève la température, on obtient des substances volatiles, dont nous ne dirons que quelques mots, et qui distillent toutes à une température inférieure à 350°; ce sont :

1° Une huile volatile, douée de l'odeur des amandes amères, bouillant à 110°, qui possède une densité de 0,875°, et présente la composition

$$C^{20} H^{16} O^{2}.$$

Cette formule représente quatre volumes de vapeur.

Cette huile, qui est volatile sans décomposition, se transforme par son exposition au contact de l'air, en un produit cristallisé, exhalant une très forte odeur d'acide formique.

2° Une huile qui se rapproche beaucoup de la créosote par ses propriétés physiques et chimiques, mais qui en diffère notablement sous le rapport de la composition.

3° Enfin une substance solide, cristallisée, contenant de l'oxygène, volatile sans décomposition, fusible à 170°, et possédant des propriétés acides à un très faible degré.

4014. *Gomme ammoniaque.* La gomme ammoniaque s'écoule, à ce qu'on prétend, de la racine d'une plante connue sous le nom de *heracleum gummiferum*, qui croît dans l'Egypte méridionale. On la rencontre quelquefois sous la forme de grains blancs, jaunes ou rougeâtres, plus ou moins volumineux ; d'autres fois, sous la forme de gâteaux mêlés de sable et de sciure de bois. Son odeur forte et désagréable qui rappelle à la fois celle du *castoréum* et celle de l'ail, est due à la présence d'une huile volatile. Elle se ramollit à la chaleur de la main, et devient cassante lorsqu'elle est refroidie. Sa pesanteur spécifique est de 1,207. Distillée avec de l'eau, elle abandonne toute son huile volatile, et devient inodore. L'eau distillée possède l'odeur de la gomme ammoniaque, et on voit nager à sa surface des gouttes d'une huile incolore et limpide.

La gomme ammoniaque a été analysée par Bucholz et Braconnot, qui lui ont trouvé la composition suivante :

	Bucholz.	Braconnot.
Résine	72,0	70,0
Gomme soluble	22,4	18,4
Bassorine	1,6	4,4
Huile volatile, eau et perte.	4,0	7,2
	100,0	100,0

D'après Johnston, lorsqu'on fait digérer la gomme ammoniaque avec de l'alcool froid, on obtient une solution d'un jaune pâle, qui fournit par l'évaporation une matière presque incolore, perdant son odeur caractéristique à 100°, et qui présente la composition

$$C^{80} H^{50} O^{9}.$$

En maintenant cette substance à 130° pendant quelques

heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs, on obtient un produit qui présente la composition

$$C^{80} H^{48} O^{8}.$$

La gomme ammoniaque est employée en médecine ; elle entre dans la composition de l'emplâtre diachylon gommé et de celui de ciguë.

Assa fœtida. Cette gomme résine s'extrait par incision de la racine du *ferula assa fœtida*, plante qui croît en Perse. Elle se présente quelquefois sous la forme de larmes détachées, mais le plus souvent elle est en masses considérables, rougeâtres, parsemées de larmes blanches, un peu transparentes. Elle possède une odeur et une saveur fortes et désagréables; elle se raye sous l'ongle, et la chaleur de la main suffit pour la ramollir. Lorsqu'on la casse, la nouvelle surface, qui est ordinairement peu colorée, rougit promptement par le contact de l'air. Fortement refroidie, elle devient friable, et peut être alors facilement réduite en poudre. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, et donne de l'huile volatile à la distillation. Sa densité est de 1,327.

Elle possède, d'après M. Pelletier, la composition suivante :

Résine	65,00
Gomme soluble	19,44
Bassorine	11,66
Huile volatile	3,60
Malate acide de chaux et perte...	0,30
	100,00

D'après M. Johnston, la résine d'*assa fœtida*, qui est d'un jaune clair à l'état de pureté deviendrait pourpre aux rayons du soleil. La composition de cette résine est représentée par la formule

$$C^{80} H^{52} O^{10}.$$

C'est à l'huile volatile que l'*assa fœtida* doit son odeur repoussante. Cette huile est plus légère que l'eau, très volatile, incolore et limpide, lorsqu'elle vient d'être préparée ; elle jaunit au bout de peu de temps. Son odeur alliacée est forte et fétide. Sa saveur d'abord fade, devient bientôt

âcre et amère. Elle est à peine soluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther, au contraire, la dissolvent en toutes proportions. D'après Zeise, cette huile renferme du soufre et possède la composition suivante :

$$C^{32} H^{16} S^2 O.$$

C'est pour cela qu'elle répand une forte odeur d'acide sulfureux lorsqu'on la brûle, et qu'elle donne du sulfure de potassium lorsqu'on la chauffe avec ce métal.

Cette gomme résine est fréquemment employée dans la médecine vétérinaire. C'est à l'huile volatile et à la résine qu'elle contient, qu'elle doit toute son efficacité. Malgré ses qualités si désagréables, les Orientaux s'en servent pour assaisonner leurs mets.

4015. *Euphorbe.* L'euphorbe s'extrait par incision de l'*euphorbia officinalis*, de l'*euphorbia antiquorum* et de l'*euphorbia canariensis*, arbrisseaux qui croissent dans l'intérieur de l'Afrique.

Ce suc, en sortant de la plante, s'arrête à la base des épines, s'y amasse, s'y dessèche et forme ces larmes que l'on rencontre dans le commerce.

L'euphorbe se rencontre en larmes irrégulières, jaunâtres, transparentes, faciles à réduire en poudre, assez souvent mêlées avec des substances étrangères. Elle est inodore et paraît insipide au premier moment; mais il se manifeste bientôt une saveur si âcre que la langue et le palais en sont enflammés. Il faut employer les plus grandes précautions pour pulvériser cette résine, sans quoi le nez et les yeux sont bientôt enflammés par la poussière.

L'euphorbe a quelquefois été administré à l'intérieur comme purgatif; mais presque toujours son emploi a été suivi des accidents les plus fâcheux. Il faut se borner à l'employer à l'extérieur, où il produit un effet vésicant presque égal à celui des cantharides.

La résine qui constitue la majeure partie de l'euphorbe est insoluble dans les alcalis caustiques. L'alcool la dissout facilement, l'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge, l'eau la précipite de cette dissolution ; l'acide nitrique la convertit à l'aide de la chaleur en une substance jaune amère. Elle possède, d'après M. Johnston, la composition suivante :

$$C^{80} H^{62} O^6.$$

L'euphorbe possède la composition suivante d'après les analyses de Pelletier, de Brandes et de Braconnot.

	Braconnot.	Pelletier.	Brandes.
Résine	37,0....	60,80....	43,77
Cire	19,0....	14,40....	14,93
Caoutchouc	»	»	4,84
Malate de chaux	20,5....	12,20....	18,82
Malate de potasse	2,0....	1,80....	4,90
Mucilage végétal	»	2,00....	»
Ligneux	13,5....	»	5,60
Sulfate de potasse et de chaux	»	»	0,55
Phosphate de chaux	»	»	0,15
Eau et huile volatile	5,0....	8,00....	5,40
Perte	3,0....	0,80....	1,04
	100,0	100,00	100,00

4016. On voit, à l'inspection de ces nombres, que ses principes constituants sont très variables en proportion d'un échantillon à l'autre.

Galbanum. Cette gomme résine est fournie par le *bubon galbanum*, plante qui croît en Afrique, et surtout en Éthiopie. Elle en découle quelquefois spontanément, le plus souvent par des incisions faites à la tige.

Le galbanum se rencontre dans le commerce sous la forme de grains ronds, demi-translucides, qui sont blancs à l'intérieur, et d'un blanc roussâtre à l'extérieur. Moins sa couleur est foncée et plus il est estimé. Il renferme une huile volatile incolore et limpide, dont l'odeur rappelle à la fois celle du galbanum et celle du camphre; sa saveur est d'abord brûlante, ensuite fraîche et amère.

Le galbanum est composé d'après Meisner et Pelletier de :

	Meisner.	Pelletier.
Résine	65,8....	66,86
Gomme	27,6....	19,28
Mucilage végétal	1,8....	»
Huile volatile	3,4 }	6,34
Eau	2,0 } ...	
Matière insoluble	2,8....	7,52
	103,4	100,00

Le résine jouit d'une propriété singulière; lorsqu'on la chauffe à une température de 120° à 150°, on en retire entre autres produits une huile d'un beau bleu indigo. Cette huile est très soluble dans l'alcool auquel elle communique sa couleur. Les acides et les alcalis ne la changent pas à moins qu'ils ne soient assez concentrés pour décomposer l'huile elle-même. La résine de galbanum est représentée par la formule

$$C^{80} H^{55} O^{7}.$$

Résine de jalap. S'obtient au moyen de la racine du convolvulus jalappa. Sa saveur est âcre et amère; son odeur qui est caractéristique se fait surtout sentir lorsqu'on l'échauffe ou qu'on la frotte. Elle est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther. Elle se dissout très bien dans l'acide acétique ainsi que dans l'éther acétique. Lorsqu'on verse une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, dans une dissolution également alcoolique de résine de jalap une partie de celle-ci seulement se précipite à l'état de résinate. La partie qui reste dissoute étant débarrassée de l'acide acétique et de l'oxyde de plomb, se présente par l'évaporation, sous la forme d'une matière transparente, incolore, résiniforme. M. Herberger l'avait considérée comme une base végétale, en raison de la propriété qu'elle possède de se dissoudre dans quelques acides; mais ce fait ne suffit pas, pour que nous puissions regarder cette résine comme un véritable alcali.

M. Nativelle a fait récemment connaître un procédé qui permet d'obtenir la résine de jalap entièrement blanche. Il consiste à traiter les racines hachées par l'eau bouillante à plusieurs reprises et à soumettre les racines ramollies à l'action de la presse. On répète ce traitement jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. Les racines épuisées de matière colorante par l'eau sont alors reprises par de l'alcool à 0,65 bouillant. Quand ce véhicule n'entraîne plus rien, on réunit toutes les liqueurs alcooliques qu'on agite avec un peu de noir animal et on filtre, puis on distille au bain-marie. Le résidu séché se présente sous la forme d'une masse aussi blanche que l'amidon et très friable. Cette résine agit comme un purgatif énergique même à la dose de quelques grains.

Bdellium. Le bdellium provient d'un arbre encore inconnu qui croît dans le Levant.

On le rencontre ordinairement dans le commerce sous la forme de morceaux plus ou moins gros, d'un gris rougeâtre, demi-transparents, présentant une cassure terne et cireuse. Son odeur quoique faible est désagréable, sa saveur est rebutante et analogue à celle de la térébenthine. Il renferme une huile volatile qui est plus pesante que l'eau. La résine est transparente et très friable.

Il est composé d'après Pelletier de :

Résine	59,3
Gomme soluble	2,9
Bassorine	30,6
Huile volatile et perte	1,2
	100,0

Gomme d'olivier. Cette substance contient, d'après Pelletier, de la résine, une substance particulière cristallisable qu'il a appelée *olivile*, et un peu d'acide benzoïque.

Pour obtenir l'olivile, on dissout la gomme d'olivier dans l'alcool aqueux, on filtre la liqueur et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. L'olivile se dépose, peu à peu, à l'état cristallin, entraînant avec elle un peu de résine. On enlève cette dernière au moyen de l'éther et l'on obtient l'olivile à l'état de pureté en lui faisant subir une ou deux cristallisations dans l'alcool. Elle se présente alors tantôt sous la forme de petits aiguilles blanches, tantôt sous la forme d'une poudre blanche brillante, offrant l'aspect de l'amidon. L'olivile est inodore; sa saveur est à la fois douçâtre, amère et aromatique; elle fond à 70° et ressemble à une résine après sa solidification. La distillation sèche la détruit sans fournir aucune trace de produits ammoniacaux. Elle est peu soluble dans l'eau froide et exige, pour se dissoudre, 32 parties d'eau bouillante. L'alcool bouillant dissout l'olivile en toutes proportions; elle est moins soluble dans l'alcool froid. L'éther ne la dissout pas; elle est peu soluble dans les huiles grasses et dans les huiles volatiles, même à l'aide de la chaleur. L'acide acétique la dissout, l'eau ne la précipite pas de cette dissolution. A chaud, l'acide nitrique la détruit en produisant de l'acide oxalique et de l'acide picrique; sa dissolution aqueuse est

précipitée par l'acétate de plomb ; le précipité se dissout dans l'acide acétique.

L'olivile renferme d'après M. Pelletier.

C^{12}	63,91
H^{6}	7,85
O^{2}	28,24
	100,00

4017. *Gomme gutte.* La vraie gomme gutte, celle qui nous vient de l'Inde Orientale et de l'île de Ceylan, a longtemps été attribuée au *cambogia gutta* de Linné, qui croît spontanément sur la côte de Malabar. Il paraît, en effet, que cet arbre produit un suc jaune qui, desséché, forme une sorte de gomme gutte, mais de qualité inférieure. Les naturalistes attribuent aujourd'hui, d'après l'opinion de Kœnig, la vraie gomme gutte au *stalagmitis cambogioides*, arbre qui croît surtout dans la presqu'île de Camboge et dans l'île de Ceylan.

Le suc obtenu en incisant l'écorce de l'arbre, est séché au soleil, et mis ensuite sous la forme que nous lui voyons dans le commerce.

La gomme gutte se rencontre ordinairement sous la forme de masses cylindriques, d'un jaune brun à l'extérieur, et d'un jaune rougeâtre à l'intérieur. Elle est friable, brillante, dure, sa cassure est opaque. Elle est inodore et possède une saveur âcre, qui ne se manifeste pas immédiatement. Sa poudre est d'un jaune pur très éclatant. L'eau forme avec elle une sorte d'émulsion d'un jaune magnifique, l'alcool la dissout en produisant un liquide rouge et transparent. Elle se dissout dans une solution aqueuse de potasse, avec une couleur rouge intense. D'après M. Braconnot, la gomme gutte renferme 80 parties de résine jaune, 19 parties de gomme, et de 0,5 parties de matières étrangères.

La résine contenue dans la gomme gutte, ne peut pas être complètement séparée de la gomme au moyen de l'alcool, on est obligé de recourir à l'éther qui la dissout, en prenant une couleur jaune. Telle qu'elle reste après l'évaporation de la résine, elle est d'un rouge hyacinthe, translucide et susceptible d'être réduite par la trituration en une poudre jaune. Elle est décolorée par le

chlore qui s'y combine et forme un composé qui est insoluble dans l'eau, et dans lequel la présence du chlore ou de l'acide chlorhydrique, ne devient sensible que par sa destruction au feu. L'acide nitrique la transforme à l'aide de l'ébullition en acides oxalique et picrique.

Pour extraire cette résine, il convient d'employer de préférence la gomme-gutte de Ceylan en gâteaux. Elle contient jusqu'à 75 pour cent de résine ; on l'obtient facilement en traitant la gomme-gutte réduite en poudre fine par l'éther absolu ; celui-ci se colore en jaune foncé ; l'évaporation de la liqueur donne une masse rouge hyacinthe d'abord visqueuse et qui ne devient dure et cassante qu'à une température plus élevée.

La poussière de cette résine est jaune. Cette résine est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool. La solution alcoolique n'est pas troublée par l'ammoniaque. La poudre se dissout dans l'ammoniaque à chaud, en prenant une teinte rouge hyacinthe foncé ; la liqueur est précipitée par le carbonate d'ammoniaque ; le précipité se dissout facilement dans l'eau pure ; l'addition de l'acide chlorhydrique précipite la résine. La dissolution ammoniacale est précipitée par le nitrate d'argent en jaune brun, par l'acétate de plomb neutre en rouge jaunâtre, par les sels de baryte en rouge, par les sels de zinc en jaune. Chauffée avec les carbonates alcalins, la résine chasse l'acide carbonique à la température de l'ébullition ; elle se dissout dans les lessives alcalines faibles ; sa dissolution alcoolique rougit le tournesol. D'après ces caractères, cette substance doit être considérée comme un acide ; la propriété que possèdent les dissolutions alcalines étendues de dissoudre la résine, tandis que les lessives concentrées et la dissolution de sel marin séparent la combinaison alcaline de sa dissolution, rapproche cette résine des acides gras.

On peut obtenir sans difficulté son sel à base de potasse, en traitant la résine par le carbonate de potasse à la température de l'ébullition. Pour que la dissolution puisse être complète, il ne faut pas que la liqueur soit trop concentrée ; la solution limpide est évaporée à sec et traitée par l'alcool absolu qui dissout la combinaison de la résine sans toucher au carbonate de potasse. Lorsqu'on ajoute à la dissolution du sel de potasse neutre une solution saturée de sel marin, la combinaison devient insoluble et la

séparation s'opère comme s'il s'agissait d'un savon, mais la combinaison séparée ainsi renferme de la soude suivant M. Büchner. Lorsqu'on précipite le sel de potasse par l'acide chlorhydrique, la résine obtenue retient de l'eau qu'elle laisse dégager à une température supérieure à 100°.

La résine extraite de la gomme-gutte par l'éther contient suivant M. Büchner :

Carbone.........	71,87	72,22
Hydrogène.......	7,06	7,41
Oxygène.........	21,07	20,37
	100,00	100,00

Le sel d'argent a été obtenu en précipitant la dissolution ammoniacale par le nitrate d'argent.

Le sel de plomb en précipitant la solution ammoniacale par l'acétate neutre de plomb.

Le sel de baryte en précipitant le sel ammoniacal par le chlorure de baryum.

L'analyse de ces combinaisons a conduit M. Büchner aux formules suivantes qui représentent passablement les nombres de l'expérience.

Résine dans le sel d'argent...	$C^{120}H^{70}O^{12}$
Sel d'argent................	$C^{120}H^{70}O^{12}$ AgO
Sel de plomb................	$2(C^{120}H^{70}O^{12})$ 5 PbO
Sel de baryte...............	$4(C^{120}H^{70}O^{12})$ 3 PbO

La gomme qui accompagne la résine possède suivant M. Büchner, la même composition que l'amidon; sous l'influence de l'acide sulfurique et de l'eau, elle fournit une matière sucrée qui ne paraît pas fermentescible; l'acide azotique la transforme en acide mucique.

La gomme gutte est employée en médecine à l'intérieur, en raison de ses propriétés purgatives. Son plus grand usage est pour la peinture.

4018. *Myrrhe.* La myrrhe découle d'un arbre qu'un désigne sous le nom de *balsamodendron myrrha*, qui croît en Arabie et en Abyssinie.

La myrrhe se rencontre, dans le commerce, sous la forme de larmes pesantes, rouges, irrégulières, demi-transparentes, fragiles et brillantes dans leur cassure. Les plus gros morceaux offrent dans leur intérieur, des stries blan-

ches, demi-circulaires, que l'on a comparées à des coups d'ongle, d'où est venu à cette myrrhe, le nom de myrrhe *unguiculée*. Quelquefois aussi, elle est en grosses larmes jaunâtres, demi-transparentes, d'une odeur et d'une saveur moins fortes que les précédentes, et qui se rapprochent beaucoup du bdellium. Quand on la chauffe, elle ne fond pas complètement. Elle se dissout presque entièrement dans l'eau, et donne ainsi un lait jaunâtre, qui fournit à la distillation une huile volatile. Cette huile est incolore, mais elle jaunit avec le temps ; elle est fluide et possède l'odeur de la myrrhe, sa saveur d'abord fade est balsamique et camphrée. A l'air, elle s'épaissit et se résinifie. L'alcool, l'éther et les huiles grasses, la dissolvent facilement. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, la dissolvent à froid en produisant un liquide rouge qui est précipité par l'eau.

D'après Brandes et Braconnot, la myrrhe contiendrait les substances suivantes :

	Braconnot.	Brandes.
Résine	23,0	27,8
Huile volatile	2,5	2,6
Gomme	46,0	54,4
Mucilage végétal	12,0	9,5
Sels (sulfate, benzoate, acétate, malate de potasse et de chaux.)	00,0	1,4
Substances étrangères	00,0	1,6
Perte	15,5	2,9
	100,0	100,0

La myrrhe est quelquefois employée en médecine ; elle entre fréquemment dans la composition des dentifrices.

Sagapenum. Cette gomme résine nous arrive d'Egypte, et s'extrait, à ce qu'on suppose, du *ferula persica*.

Le sagapenum se rencontre, dans le commerce, sous la forme de masses, et quelquefois en grains détachés d'un jaune rougeâtre à l'extérieur, plus pâles et translucides à l'intérieur. La chaleur de la main suffit pour le ramollir, il s'agglutine alors facilement aux doigts. Soumis à la distillation avec de l'eau, il donne une huile volatile. Celle-ci est jaune pâle, très fluide, plus légère que l'eau, et présente une odeur alliacée fort désagréable et semblable à celle

de l'*assa fœtida*. Sa saveur d'abord fade, devient ensuite chaude, et amère, et ressemble beaucoup à celle des ognons. Cette huile volatile paraît formée de deux huiles, dont la plus volatile possède l'odeur d'ail à un très haut degré, tandis que la seconde, qui en est entièrement dépourvue, possède une odeur qui rappelle à la fois celle de la térébenthine et celle du camphre. La résine proprement dite qui est contenue dans le sagapenum, est un mélange de plusieurs résines, qu'on peut séparer au moyen de l'alcool et de l'éther.

D'après l'analyse de Brandes, le sagapenum contient:

Résine	50,29
Gomme	32,72
Huile volatile	3,73
Mucilage	3,48
Malate et sulfate de chaux	0,85
Phosphate de chaux	0,27
Eau	4,60
Matières étrangères	3,30
Perte	0,76
	100,00

La résine du sagapenum présente la composition

$$C^{80} H^{58} O^{9}.$$

Le sagapenum entre dans la composition de la thériaque et de l'emplâtre diachylum gommé.

4019. *De l'Oliban ou encens.* On a cru pendant longtemps qu'il était produit par les *juniperus lycia et thurifera*, arbres qui croissent dans l'Asie mineure; mais il est plus probable qu'il est fourni par un *amyris*, ou du moins par un arbre de la famille des térébinthacées.

Cette opinion se trouve surtout appuyée par la découverte qui a été faite au Bengale, d'un arbre de cette espcce, qui produit de l'encens, et qui maintenant fournit au commerce la plus belle sorte qui s'y trouve. Cet arbre est le *boswellia serrata*.

On connaît aujourd'hui deux sortes d'encens dans le commerce; celui d'Afrique qui nous arrive par Marseille, et celui de l'Inde, apporté directement de Calcutta en Europe.

Encens d'Afrique. Cet encens est formé de larmes jaunes mêlées d'une quantité plus considérable de larmes et

de marrons rougeâtres. Les larmes les plus pures sont oblongues ou arrondies, présentent un petit volume, sont d'un jaune pâle, peu fragiles, à cassure terne et cireuse. Elles se ramollissent sous la dent, et offrent une saveur aromatique et un peu âcre.

Les marrons sont rougeâtres, faciles à ramollir entre les doigts, d'une odeur et d'une saveur très fortes; ils sont souvent mêlés de débris d'écorce, et ce qui les distingue surtout, ils contiennent une quantité considérable de petits cristaux, de spath calcaire, dont plusieurs sont d'une régularité parfaite.

Encens de l'Inde. On le rencontre dans le commerce sous la forme de larmes jaunes, demi-opaques, arrondies, généralement plus volumineuses que dans l'encens d'Afrique; les plus grosses larmes sont à peine rougeâtres, et contiennent peu d'impuretés; il possède une saveur parfumée et une odeur forte qui ressemble beaucoup à celle de la tacamaque. Cet encens est beaucoup plus estimé que le précédent.

L'oliban n'est qu'en partie soluble dans l'eau et l'alcool. Il ne fond qu'imparfaitement par l'action de la chaleur; à la distillation sèche, il donne très peu d'une eau acide, contenant des traces d'ammoniaque, une grande quantité d'huile empyreumatique, et un résidu de charbon. Soumis à la distillation avec de l'eau, il fournit une huile volatile d'une couleur jaune pâle qui répand une odeur agréable de citron.

D'après l'analyse de M. Braconnot, l'oliban renferme :

Résine soluble dans l'alcool........	56,0
Gomme soluble dans l'eau..........	30,8
Résidu insoluble dans l'eau et l'alcool.	5,2
Huile volatile et perte.............	8,0
	100,0

L'oliban est principalement employé comme parfum, dans la fabrication des poudres et des pastilles fumigatoires. En pharmacie, on le fait entrer dans la composition de la thériaque et de différents emplâtres.

4020. *De l'Opoponax.* Cette résine est fournie par le *pastinaca opoponax* qui croît en Orient, dans l'ancienne Grèce, en Sicile, en Italie et en Provence. C'est surtout du Levant que cette gomme résine est apportée.

L'opoponax se présente ordinairement sous la forme de larmes irrégulières, anguleuses, opaques, légères et friables. Il est rougeâtre à l'extérieur, et d'un jaune marbré de rouge à l'intérieur. Sa saveur est âcre et amère, son odeur aromatique forte, ressemble à celle de la myrrhe. Il présente quelquefois l'aspect de cette dernière; mais sa légèreté, son opacité, sa cassure et son odeur, l'en font aisément distinguer.

D'après Pelletier, l'opoponax possède la composition suivante :

Résine	42,0
Gomme	33,4
Amidon	4,2
Extractif et acide malique	4,4
Ligneux	9,8
Cire	0,3
Huile volatile et perte	5,9
	100,0

D'après M. Johnston, la résine de l'opoponax présente la composition

$$C^{80} H^{50} O^{14}.$$

L'opoponax entre dans la composition de la Thériaque et de quelques autres médicaments officinaux.

De la Scammonée. On connaît deux variétés de scammonée dans le commerce, qui sont connues sous les noms de scammonée d'Alep, et de scammonée de Smyrne. La première s'extrait du *convolvulus scammonea*; la seconde qui est plus souvent altérée, provient du *periploca scammone*.

Pour obtenir la scammonée du *convolvulus scammonea*, on creuse la terre autour de la racine; on en incise le collet, et l'on place au dessous des incisions des coquilles dans lesquelles coule le suc. Mais ce procédé en fournissant très peu, on préfère dans le commerce, opérer l'expression de la plante. Obtenue par ce moyen, la scammonée varie en qualité, suivant le plus ou moins de soin qu'on a apporté dans sa préparation.

Préparée par le premier procédé, elle se présente sous la forme de masses plates, assez légères, et souvent caver-

neuses à l'intérieur. Sa cassure est terne, d'un gris noirâtre. et dont les éclats minces présentent de la transparence lorsqu'on les examine à la loupe. Elle est friable, et jouit d'une odeur forte. Elle est ordinairement recouverte d'une poussière grise qui provient du frottement réciproque des morceaux.

Obtenue par le second procédé, elle affecte la forme de pains orbiculaires aplatis. Elle est compacte, pesante, sans aucune cavité dans son intérieur. Sa cassure est noire et vitreuse, les éclats minces sont très transparents; elle est friable, et son odeur ressemble beaucoup à celle de la précédente, elle est seulement plus faible.

La scammonée de Smyrne est d'un brun terne, pesante, dure, dépourvue de friabilité, à cassure terne et vitreuse. Son odeur est faible, et cependant désagréable. Au reste, ses caractères sont très variables en raison de l'altération plus ou moins grande qu'elle subit dans le commerce.

On rencontre aussi dans le commerce une fausse scammonée, qui est connue sous le nom de *scammonée de Montpellier*, et qu'on fabrique dans le midi de la France, avec le suc exprimé du *cynanchum Monspeliacum*, auquel on ajoute différentes résines et d'autres substances purgatives.

La scammonée est un purgatif très violent qui ne doit être employé qu'avec beaucoup de circonspection. On lui faisait subir autrefois différentes préparations dans la vue de l'adoucir; mais ces préparations qui ne faisaient qu'en rendre les effets encore plus incertains, ne sont plus usitées.

D'après les analyses de Bouillon-Lagrange et de Vogel, les deux scammonées présenteraient la composition suivante :

	Scammonée d'Alep.	Scammonée de Smyrne.
Résine	60	29
Gomme	3	8
Extrait	2	5
Débris de végétaux et matière terreuse	35	58
	100	100

De toutes les résines, c'est celle de la scammonée qui renferme la plus forte proportion d'oxygène. D'après M. Johnston, sa composition est exprimée par la formule

C^{30}	3057,5	55,92
H^{66}	411,8	7,53
O^{20}	2000,0	36,55
	5469,3	100,00

CINQUIÈME GROUPE. — *Des baumes.*

4021. Un baume est en général un mélange de plusieurs corps ; on y rencontre des acides benzoïque, ou cinnamique, une huile volatile et des résines de consistance variable. Les baumes ne sont pas des corps permanents; leurs propriétés changent, ils s'épaississent peu à peu, et quelques uns d'entre eux finissent même par se solidifier entièrement.

4022. Il résulte des expériences de M. Frémy, que les baumes peuvent être divisés en deux classes. La première comprend ceux qui, comme le benjoin, contiennent un principe résineux, et de l'acide benzoïque; la seconde ceux qui, comme les baumes du Pérou et de Tolu, présentent le même principe résineux, mais qui fournissent de l'acide cinnamique; nous commencerons par ces derniers.

Baume du Pérou. Il existe, dans le commerce, deux sortes de baumes du Pérou : l'un est liquide et l'autre solide. Le baume solide n'est qu'une altération du premier. Ce baume s'obtient par décoction de l'écorce et des rameaux du *myroxylon peruiferum.* Il est rouge-brun foncé, d'une odeur suave et agréable ; d'une saveur âcre et amère, entièrement soluble dans l'alcool.

Le baume du Pérou liquide ou noir est un mélange difficile à purifier. Voici le procédé indiqué par M. Frémy.

Le baume du Pérou contenant de l'acide cinnamique, une ou plusieurs résines et une matière huileuse, on le dissout dans l'alcool à 36°, et on traite la liqueur par une dissolution alcoolique de potasse. Le cinnamate de potasse qui se forme reste en dissolution dans l'alcool ; tandis que la combinaison de résine et de potasse qui est insoluble dans ce dissolvant, se précipite. La liqueur alcoolique renferme l'huile du Pérou, et du cinnamate de potasse ; si on la traite par l'eau, elle laisse précipiter la matière huileuse seule, le cinnamate étant soluble dans ce liquide.

Cette huile retient encore des traces de résine que la potasse n'a pas enlevées, il faut la traiter par de l'huile de pétrole nouvellement rectifiée, qui ne dissout que l'huile et qui précipite la résine. En évaporant la liqueur, l'huile

de pétrole se volatilise et l'huile du Pérou reste. Elle retient en dissolution, une certaine quantité de cinnaméine soluble dans tous les liquides qui dissolvent la matière huileuse, et qu'on ne peut isoler qu'en soumettant l'huile d'abord à une température de quelques degrés au dessous de zéro, et en profitant aussi d'une inégale solubilité de ces deux corps dans l'alcool. L'alcool faible dissout de préférence la matière huileuse, et laisse la cinnaméine.

La cinnaméine est liquide à la température ordinaire, légèrement colorée, presque sans odeur, sa saveur est âcre ; elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool ; cependant l'alcool un peu faible, ne la dissout pas en toutes proportions. Elle tache le papier comme une huile grasse, elle se volatilise à une température fort élevée ; mais alors elle éprouve comme les corps gras, une décomposition partielle. Elle est plus lourde que l'eau ; elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

Son analyse donne le résultat suivant :

C^{108}........	78,60
H^{52}........	6.17
O^{8}.........	15,23
	100,00

La potasse peut en réagissant sur la cinnaméine, opérer une décomposition de ce corps, avec ou sans dégagement d'hydrogène selon la concentration de la potasse, et selon la température à laquelle on produit la décomposition.

Quand on met la cinnaméine en contact avec une dissolution très concentrée de potasse, elle ne tarde pas à changer d'aspect, elle s'épaissit et devient peu à peu solide. La réaction se fait dans ce cas, sans dégagement de gaz et sans absorption d'oxygène. Pour avoir une décomposition complète, il faut prolonger le contact des deux corps pendant vingt-quatre heures ; si, après ce temps, on traite la masse par l'eau, la plus grande partie se dissout, et on voit une matière huileuse nager à la surface de la liqueur.

La partie qui est dissoute dans l'eau, est du cinnamate de potasse.

La matière huileuse, qu'il est assez facile d'obtenir, en raison de son peu de solubilité dans l'eau, constitue la *péruvine :* elle est volatile à une température beaucoup plus basse que la cinnaméine ; elle renferme

C^{36}	79,9
H^{24}	8,7
O^{2}	11,4
	100,0

La péruvine ne préexiste pas dans le baume du Pérou, car il est impossible d'en obtenir la plus petite quantité par la distillation directe du baume, il est donc certain que c'est un corps qui prend naissance sous l'influence de la potasse.

D'après la composition que nous avons donnée à la cinnaméine, $C^{108}H^{32}O^{8}$, on voit qu'elle peut être décomposée en $C^{72}H^{28}O^{6} + C^{36}H^{24}O^{2}$, c'est à dire en deux atomes d'acide cinnamique et un atome de péruvine.

Quand on fait chauffer rapidement la cinnaméine avec une dissolution très concentrée de potasse, ou mieux quand on traite la cinnaméine par des morceaux d'hydrate de potasse fondu, c'est encore du cinnamate de potasse qui se produit ; mais il y a dégagement d'hydrogène.

Il est donc évident que c'est aux dépens de cette matière que se forme l'hydrogène. En effet, on sait que la péruvine a été représentée par la formule $C^{36}H^{24}O^{2}$.

En mettant ce corps en présence de l'hydrate de potasse, M. Frémy admet qu'il peut se faire un atome de cinnamate de potasse, s'il se dégage 12 atomes d'hydrogène ; c'est ce qu'indique la formule suivante :

$$C^{36}H^{24}O^{2} + KO, H^{2}O = C^{18}H^{14}O^{3}, KO + H^{12}.$$

Quand on fait passer un courant de chlore sur la cinnaméine, il s'absorbe lentement à froid, mieux à chaud. La cinnaméine se colore, s'épaissit ensuite, et donne enfin à la distillation du chlorure de benzoïle.

L'acide sulfurique agit sur la cinnaméine, même à froid, et la transforme en une matière résineuse composée de :

C^{108}	72,4
H^{60}	6,5
O^{12}	21,1
	100,0

On voit que l'acide sulfurique en transformant la cinnaméine en résine, a déterminé la fixation des éléments de l'eau; car la cinnaméine est représentée par la formule $C^{108} H^{52} O^{8}$. La production d'une résine par une hydratation de la cinnaméine, pourrait servir à expliquer la formation des résines qu'on trouve dans les baumes.

L'acide azotique réagit très vivement sur la cinnaméine quand on élève la température, et produit, dans ce cas, une matière résineuse, jaune, et une quantité très notable d'huile d'amandes amères.

L'oxyde puce de plomb, chauffé avec la cinnaméine, donne, à peu de chose près, les mêmes réactions que l'acide azotique. Enfin, la cinnaméine, placée dans une cloche avec de l'oxygène humide, l'absorbe lentement.

Quant au corps cristallisé qu'elle retient souvent en dissolution, lorsqu'on la traite par l'alcool faible, par un froid de plusieurs degrés au dessous de zéro, M. Frémy a nommé ce corps *metacinnaméine*. Il est solide à la température ordinaire, mais il fond très facilement; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est tout à fait neutre.

Son analyse donne les nombres suivants :

C^{36}	82,1
H^{16}	5,9
O^{2}	12,0
	100,0

On voit donc que ce corps possède exactement la composition d'un hydrure de cinnamyle ; il en présente aussi toutes les réactions. Ainsi, chauffé avec l'hydrate de potasse, il se transforme avec dégagement d'hydrogène en cinnamate de potasse.

De plus, la métacinnaméine traitée par le chlore, donne un produit qui paraît présenter toutes les propriétés du chlorure de cinnamyle.

Il demeure clairement démontré par tout ce qui précède, que c'est la métacinnaméine qui par son oxydation à l'air, se transforme en acide cinnamique dans les baumes de la même manière que l'hydrure de benzoïle se change en acide benzoïque au contact de l'air.

Quant à la partie résineuse des baumes, on sait qu'elle augmente de jour en jour, à tel point que souvent les baumes se solidifient. Une résine extraite d'un baume du Pérou, qui avait été exposé depuis longtemps à l'air, a donné à l'analyse :

Carbone	72,4
Hydrogène	6,5
Oxygène	21,1

Elle avait donc la même composition que la résine obtenue en hydratant la cinnaméine par l'acide sulfurique. D'après cette expérience, on peut donc penser que ce serait la cinnaméine qui, en s'appropriant les éléments de l'eau, se transformerait en résine.

4023. *Baume de Tolu.* On l'extrait par incision de l'écorce du *toluifera balsamum*, qui croît dans l'Amérique méridionale, près de Carthagène et de Tolu. Récemment obtenu, il est jaune clair, fluide, possède une odeur agréable, qui rappelle celle du citron; sa saveur est chaude et aromatique. Peu à peu, il se colore en jaune rougeâtre, acquiert plus de consistance, et finit par se durcir de telle sorte qu'on peut le réduire en poudre. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il est d'un jaune rougeâtre, visqueux, et doué de toute l'odeur que possède le baume frais. Il se dissout sans résidu dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles volatiles. Les huiles grasses ne le dissolvent au contraire qu'incomplètement. Il est composé de résine, d'huile volatile, d'une grande quantité d'acide benzoïque et d'une faible proportion d'acide cinnamique.

La quantité d'essence que renferme ce baume est très faible, et l'eau la lui enlève avec beaucoup de difficulté. Pour se la procurer, il faut distiller environ quatre parties de baume avec trois parties d'eau. Quatre kilog. de baume très visqueux ne donnent guère plus de 8 grammes d'essence brute. L'essence de tolu ainsi obtenue est une substance très complexe ; d'après M. Deville, elle contiendrait :

1° Une substance à laquelle il a donné le nom de *tolène*, et qui bout à 170° ; on l'obtient en maintenant à 160°, pendant très longtemps de l'essence de tolu brute, puis rectifiant à plusieurs reprises le produit de cette distillation sur de la potasse caustique assez hydratée pour se maintenir en fusion à cette température.

Cette matière est représentée par la formule :

$$C^{48} \ldots\ldots\ldots\ldots 88,89$$
$$H^{36} \ldots\ldots\ldots\ldots 11,11$$

En outre, l'essence de tolu contient de l'acide benzoïque et de la cinnaméine.

L'essence de tolu brute, exposée à l'air, laisse déposer de l'acide benzoïque d'abord, puis elle se résinifie en se solidifiant presque complètement.

Si après avoir fait fondre, au contact de l'air, pour le débarrasser de l'eau interposée, le résidu résineux resté dans la cucurbite, après la préparation de l'essence de tolu, on le soumet dans une grande cornue de verre à l'action d'une chaleur assez forte, il bout et laisse passer, dans le récipient, une quantité considérable d'un liquide incolore, visqueux, qui se solidifie et cristallise par le refroidissement. Lorsque la production de cette substance a cessé, la distillation s'arrête un instant, et alors elle devient excessivement difficile à conduire à cause des boursoufflements, qui menacent à tout moment de faire passer toute la résine dans le récipient. Cependant, en remuant et secouant vivement la cornue, on parvient à déterminer une nouvelle fusion tranquille, à partir de laquelle l'opération se régularise encore. A dater de ce moment, il se dégage des gaz en très grande quantité, un peu d'eau et enfin un liquide incolore, très fluide, plus dense que l'eau. Le résidu est du charbon imprégné de résine, parce qu'à la fin de nouveaux boursoufflements empêchent de terminer complètement l'opération.

Les gaz qui s'échappent dans la deuxième période de la distillation sont presque uniquement composés d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dont les proportions relatives changent aux différentes époques de l'opération, l'acide carbonique variant dans le mélange depuis 0,1 jusqu'à 0,9.

La matière cristallisée, débarrassée d'abord par expression, puis par des cristallisations dans l'alcool, des matières étrangères qui la souillaient, est de l'acide benzoïque.

Quand on fait cristalliser de grandes masses de cet acide (1 kil. par exemple), les dernières eaux mères donnent, parmi les lames d'acide benzoïque, de l'acide cinnamique en beaux cristaux.

Le liquide qui passe à la distillation, quand il ne reste plus d'acide benzoïque, est composé de deux corps qui se séparent très facilement à cause de la grande différence de leur point d'ébullition.

L'un, très remarquable, consiste en éther benzoïque parfaitement identique avec celui qui se forme par l'action de l'acide benzoïque sur l'alcool ordinaire. C'est le moins volatil. L'autre est le benzoène.

4024. *Benzoène.* Le benzoène est incolore, d'une fluidité très grande, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur est presque la même que celle du benjoin, sa densité à 18° est de 0,87. A 20°, son indice de réfraction est 1,4899 et son pouvoir réfringent 2,5515. Il bout à 108.

On le prépare en distillant le produit brut de l'action de la chaleur sur le baume de tolu. On recueille à part tout ce qui passe au dessous de 180°; après une nouvelle distillation, dans laquelle on ne dépasse pas 130 ou 140, on rectifie plusieurs fois le produit sur la potasse concentrée. Dans cet état, c'est du benzoène absolument pur, car l'éther benzoïque est totalement absorbé par la potasse. Desséchée sur le chlorure de calcium, cette substance possède une composition remarquable qui s'exprime par la formule $C^{28} H^{16}$.

C^{28}	91,3
H^{16}	8,7

La densité de sa vapeur est de 3,246.

Le benzoène se confond par ses propriétés physiques et par sa composition avec un hydrogène carboné, que MM. Pelletier et Walter (1) ont isolé des huiles de résine et qu'ils ont nommé retinaphte.

Acide sulfo-benzoïque. Quand on mêle de l'acide sulfurique fumant et du benzoène, celui-ci se dissout en dégageant de la chaleur. Si l'on a employé une quantité suffisante d'acide, le tout se prend par le refroidissement en une masse de petits cristaux d'acide sulfobenzoénique. Pour obtenir celui-ci à l'état de pureté, on sature la liqueur avec du carbonate de plomb, on y fait passer un courant d'acide hydrosulfurique, puis on concentre la liqueur, d'abord au bain-marie et ensuite dans le vide. L'acide donne une masse

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. LXVII. p. 278.

blanche feuilletée cristalline, qui attire fortement l'humidité de l'air et qui noircit bientôt dans le vide sec.

En même temps qu'on obtient cet acide, il se forme par l'action de l'acide sulfurique une substance cristalline, très brillante, dont la présence se manifeste quand on étend d'eau le mélange d'acide sulfurique et de benzoène; elle se dépose alors en quantité très petite et variable d'une opération à l'autre. Elle est très probablement analogue, pour la composition, à la sulfobenzide, et doit être représentée par la formule $C^{28} H^{14} S O^2$.

L'acide sulfobenzoénique cristallisé contient un atome d'acide anhydre et trois atomes d'eau comme l'acide sulfonaphtalique. La formule de l'acide hydraté est $C^{28} H^{14} S^2 O^5 + H^6 O^3$. On a donc :

C^{28}	44,2
H^{20}	5,2
S^2 } O^8 }	50,6

Le sulfobenzoénate de potasse est un sel anhydre en lames distinctes; il contient 15,3 pour cent de potasse. Il est très soluble.

Le sulfobenzoénate de baryte se présente sous forme d'écailles cristallines. Sa composition se représente par la formule $C^{28} H^{14} S^2 O^5$, Ba O.

Le sulfobenzoénate d'ammoniaque cristallise en petites étoiles.

Les sulfobenzoénates ne sont précipités ni par le nitrate d'argent, ni par le nitrate de cuivre. Ils sont assez stables, et, après une longue exposition à l'air, leur dissolution ne paraît avoir subi aucune modification. Ceux dont nous venons de parler se conservent parfaitement bien à l'état solide.

Nitro-benzoénase. Ce corps est liquide, possède une odeur d'amandes amères, tout à fait semblable à celle de l'hydrure de benzoïle. Sa saveur est sucrée, puis un peu amère et piquante. Sa densité à l'état liquide est 1,180 à la température de 16° cent.; il bout à 225° et laisse un

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LXVII, p. 278.

faible résidu; sa composition est représentée par la formule :

C^{28}	61,23
H^{14}	5,12
Az^{2}	10,32
O^{4}	23,33

Sa densité rapportée à l'air est 4,95, et la densité calculée, 4,87.

Ce corps est donc du benzoène, dans lequel un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent d'acide hyponitrique : on l'obtient en versant du benzoène dans de l'acide nitrique, fumant et refroidi, jusqu'à ce que ce corps cesse de se dissoudre immédiatement. En remuant un peu, on obtient une liqueur limpide et colorée en rouge. On y verse alors une grande quantité d'eau, et le nitro-benzoène se précipite coloré en rouge. En le distillant plusieurs fois, on l'obtient presque incolore. La potasse liquide l'attaque vivement et le dissout en se colorant en rouge. Si l'on sursature la liqueur par de l'acide chlorhydrique, on obtient une substance brune et pulvérulente.

Le nitro-benzoénase, dissous dans l'alcool, mélangé à la potasse alcoolique et distillé, laisse passer après l'alcool une huile rougeâtre, dont la nature doit être analogue à celle de l'azobenzide de M. Mitscherlich.

Nitro-benzoénèse. Cette substance se présente sous la forme de cristaux prismatiques aiguillés, d'une grande longueur et de beaucoup d'éclat, appartenant au troisième système prismatique rectangulaire droit.

Cette matière fond à 71° et se prend, en refroidissant, en une masse radiée très dure et très cassante. Chauffée plus fortement, elle donne plus facilement des vapeurs qui se condensent sur les corps voisins. Enfin, vers 300°, elle entre en ébullition, en se colorant et laissant un résidu assez considérable. Sa composition est telle qu'elle peut être considérée comme du benzoène, dans lequel deux équivalents d'hydrogène ont été remplacés par deux équivalents d'acide hyponitrique.

C^{28}	46,1
H^{12}	3,3
Az^{4}	15,1
O^{8}	35,

Avec la potasse liquide, il donne, après la saturation par un acide, un précipité brun-rouge, tout à fait semblable à celui qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec le nitro-benzoénase.

Chloro-benzoénase. A la lumière diffuse, le chlore agit avec énergie sur le benzoène. Il est absorbé avec dégagement d'acide chlorhydrique et production de chaleur. Après un temps très long, si l'insolation n'est pas venue aider la réaction, on trouve dans le liquide chloré une assez grande quantité de cristaux. Avant leur apparition, il se forme évidemment des produits chlorés, contenant des proportions différentes de chlore : mais l'état liquide qu'ils affectent empêche qu'on ne puisse les isoler; car, parmi eux, il n'y en a qu'un qui soit volatil sans décomposition.

La première substance qui passe à la distillation sans dégagement d'acide chlorhydrique, purifiée par de nouvelles distillations, est un liquide incolore, très fluide, bouillant à 170°, et volatil sans décomposition. C'est du benzoène dans lequel deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux atomes de chlore; il est composé de :

C^{28}	66,45
H^{14}	5,54
Ch^{2}	28,01

Quand on fait passer du chlore dans du benzoène à une lumière diffuse un peu forte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, l'on obtient une liqueur incolore, d'une grande fluidité, qui, purifiée, possède la composition suivante :

C^{28}	36,2
H^{12}	2,6
Ch^{8}	61,2

Ce qui ferait de ce corps un chlorhydrate de chloro-benzoénise, $C^{28} H^{10} Ch^{6}$, $Ch^{2} H^{2}$. Le corps $C^{28} H^{10} Ch^{6}$ est tel, qu'il pourrait être considéré comme le chloroforme de la série benzoïque donnant avec trois atomes d'eau de l'acide benzoïque et de l'acide chlorhydrique.

La liqueur visqueuse contenant les cristaux dont nous avons parlé plus haut, ayant été chauffée dans le courant de chlore pour compléter l'absorption de ce gaz et purifiée ensuite, donne un produit qui renferme :

C^{28}.............	24,7
H^{10}.............	1,5
Ch^{14}............	73,8

Ce qui fait de ce corps un bi-chlorhydrate de chloro-benzoénase, $C^{28} H^6 Ch^{10}$, $Ch^4 H^4$.

Les cristaux qui se forment dans l'action du chlore sur le benzoène et qui se trouvent dans la liqueur précédente ont pris naissance sous l'influence prolongée de la lumière diffuse, ou bien sous celle plus active de la lumière solaire directe. On les purifie par des cristallisations dans l'éther, dans lequel ils sont un peu solubles, surtout à chaud et sous une pression un peu plus forte que la pression atmosphérique. Obtenus ainsi, ils sont d'une netteté et d'une transparence parfaite, ressemblant un peu à l'acide benzoïque. Ils ont la composition suivante :

C^{28}..........	22,6
H^{12}..........	1,6
Ch^{16}..........	75,8

L'on voit facilement que ce corps correspond au chlorure de benzine, que M. Péligot a obtenu en soumettant la benzine à l'action du chlore au soleil.

Enfin, quand on soumet à la distillation dans un courant de chlore la substance liquide qui accompagne les cristaux que nous venons d'examiner, en cohobant à plusieurs reprises, on obtient chaque fois une petite quantité d'un corps cristallisé, soyeux, nacré, d'un grand éclat, et qui à la fin de chaque distillation se condense dans le col de la cornue. La substance liquide se transforme ainsi presque complètement en cristaux; il se dégage en même temps beaucoup d'acide chlorhydrique.

Ces cristaux, purifiés par expression entre des doubles de papier joseph et cristallisation dans l'éther, sont volatils sans décomposition, et présentent la composition suivante, qui en fait du benzoène où douze volumes d'hydrogène sont remplacés par douze volumes de chlore :

C^{28}...............	28,1
H^4...............	0,6
Cl^{12}...............	71,3

4025. *Liquidambar.* Ce baume est produit par le *liquidambar styraciflua*, grand et bel arbre qui croît au Mexique,

à la Louisiane et à la Virginie. Le commerce nous le présente sous deux formes, sans qu'on puisse dire si la différence observée tient au mode d'extraction ou à la saison, ou à l'épaississement du suc résineux à l'air.

Liquidambar liquide dit *huile de liquidambar*. Ce baume possède la consistance d'une huile épaisse ; il est transparent, d'un jaune ambré ; son odeur, qui est analogue à celle du styrax liquide, est plus agréable ; sa saveur est aromatique et irrite la gorge. Il contient une assez grande quantité d'acide benzoïque ou cinnamique, car il suffit d'en mettre une goutte sur du papier de tournesol pour le rougir assez fortement. Lorsqu'on le traite par l'alcool bouillant, il laisse un résidu peu considérable, et la liqueur filtrée se trouble par le refroidissement.

Liquidambar mou ou blanc. Ce baume ressemble à une térébenthine très épaisse, ou à de la poix molle ; il est opaque et blanchâtre ; son odeur est moins forte et plus agréable que celle du précédent ; sa saveur est douce et parfumée, mais irritante. Il contient une grande quantité d'acide benzoïque ou cinnamique ; car l'analyse de l'acide volatil du liquidambar n'a pas été faite, et l'on sait, d'après les recherches de M. Frémy, que les baumes contiennent tantôt l'un, tantôt l'autre de ces acides. Par une longue exposition à l'air, il se solidifie complètement, et devient presque transparent. C'est ce produit que l'on vendait autrefois comme baume blanc du Pérou.

4026. *Styrax liquide*. Il en existe de deux espèces : l'une s'écoule des incisions qu'on pratique dans le *liquidambar styraciflua*, arbre qui croît en Virginie et au Mexique ; l'autre s'extrait également par incision de l'*altingia excelsa*, qui croît dans la Cochinchine, à Java, et dans d'autres contrées des Indes orientales. La première variété est d'un rouge brun, possède une odeur fort agréable qui participe à la fois de celle de la vanille et de celle de l'ambre, et présente la même consistance que la térébenthine de Venise. Le styrax des Indes orientales possède une odeur de vanille forte et moins agréable ; il est gris verdâtre ; sa saveur est âcre et amère.

Lorsqu'on soumet le styrax liquide à la distillation avec de l'eau et du carbonate de soude, on obtient une petite quantité d'une huile à laquelle M. Simon a donné le nom de styrole. Cette substance qui est limpide, incolore et

douée d'une odeur analogue à celle de la naphtaline, possède la même composition en centièmes que le benzoène et le cinnamène. Exposée à l'air, elle se convertit peu à peu en une masse gélatineuse, transparente et visqueuse, non volatile, et qu'on peut séparer par la distillation de l'huile inaltérée; M. Simon a donné à ce produit le nom d'oxyde styrolique.

Quand on soumet le styrole avec précaution à l'action de l'acide nitrique, il se transforme en une matière résinoïde. Lorsqu'on distille cette dernière avec de l'eau, il passe dans le récipient une huile volatile d'une forte odeur de cannelle. Elle possède une saveur brûlante, et produit, lorsqu'on l'applique sur la peau, une inflammation comme l'huile de moutarde. Cette huile cristallise dans le récipient, et l'on peut facilement la séparer de l'eau qui n'en retient qu'une très faible quantité, à l'état de dissolution. On la purifie en lui faisant subir une ou deux cristallisations dans l'alcool; les cristaux qu'on obtient se présentent sous la forme de tables très belles. Il se forme en outre dans cette réaction des acides benzoïque et nitro-benzoïque, ainsi que de l'acide cyanhydrique.

Lorsqu'on reprend le résidu de la cornue, dans la préparation de la styrole, on trouve l'eau chargée de cinnamate de soude, et il reste une résine qui lavée, dissoute dans l'alcool bouillant, et évaporée aux deux tiers, laisse déposer sous la forme de grains cristallins une substance qui a été désignée par Bonastre sous le nom de styracine.

La styracine se présente sous la forme d'écailles cristallines fines et légères; elle est incolore, sans odeur ni saveur. Elle fond à 50°, et se dissout à peine dans l'eau, même bouillante.

Elle se dissout dans trois parties d'alcool bouillant, dans vingt parties d'alcool froid de 0,82, et dans trois parties d'éther froid. La styracine se combine avec les acides. Il paraît qu'elle forme un acide sulfo-styracique. Quand on dissout ensemble dans de l'alcool chaud de l'acide cinnamique et de la styracine, ils produisent un composé cristallisé, moins soluble qu'eux. La styracine donne à l'analyse le résultat suivant :

C^{48}	84,47
H^{22}	6,32
O^{2}	9,21

Lorsqu'on chauffe la styracine avec de l'acide nitrique, elle donne naissance à de l'huile d'amandes amères, et à de l'acide cyanhydrique; elle produit également de l'huile d'amandes amères, avec un mélange d'acide sulfurique et de bi-chromate de potasse. Quand on la distille sur de l'hydrate de chaux, elle produit une huile analogue à la benzine, quant à sa composition, mais qui en diffère totalement par ses propriétés. Distillée avec de l'hydrate de soude, elle donne une huile volatile pesante, et il reste dans la cornue du cinnamate de soude, ainsi qu'une combinaison de résine avec cet alcali.

L'huile volatile est plus pesante que l'eau, et possède une odeur aromatique fort agréable. Elle bout à 220, se dissout dans 90 à 100 parties d'eau froide, et dans 30 parties seulement d'eau bouillante; le sel marin la précipite de ces dissolutions.

4027. *Benjoin.* Cette résine s'extrait par incision du tronc et des branches du *styrax benzoïn*, qui croît à Sumatra. Elle se durcit promptement à l'air, et se rencontre ordinairement dans le commerce sous forme de masses cassantes, dont la cassure offre un mélange de grains rouges, bruns et blancs, plus ou moins grands. Lorsqu'ils sont blancs et présentent une forme analogue à celle des amandes, on le désigne, en raison de cette ressemblance, sous le nom de benjoin amygdaloïde. La cassure du benjoin est conchoïde et présente un éclat gras. Sa pesanteur spécifique varie de 1,06 à 1,09. Son odeur, qui est fort agréable, rappelle celle de la vanille, et se manifeste surtout lorsqu'on le pile. Soumis à l'action d'une douce chaleur, il fond et donne un sublimé d'acide benzoïque.

D'après l'analyse d'Unverdorben, le benjoin contiendrait de l'acide benzoïque, une huile volatile et trois résines différentes.

En traitant de l'acide benzoïque, nous avons indiqué les procédés à l'aide desquels on peut retirer cet acide du benjoin.

Soumis à la distillation sèche, le benjoin donne naissance à plusieurs huiles. Le produit principal, qui a été examiné par M. Cahours et analysé récemment par M. Deville, possède, d'après ce dernier, la composition et les propriétés de l'éther benzoïque. Nous avons eu déjà l'occasion de donner

quelques détails sur ce sujet, en parlant des produits de la distillation de la partie résineuse du baume de tolu.

Il résulte des recherches de M. Johnston que la résine du benjoin ne saurait être considérée comme un principe unique, mais bien comme un mélange de plusieurs résines; ce qui s'accorde avec les résultats obtenus antérieurement par M. Unverdorben.

Nous résumons ici la composition de quelques unes des principales substances résineuses :

NOM DE LA RÉSINE.	CARBONE.	HYDROGÈNE	OXYGÈNE.	OBSERVATEURS.
Colophane	79,3	10,3	10,3	Rose.
Id	78,9	9,9	11,2	Laurent.
Id	78,8	9,8	11,4	Dumas.
Id	79,7	9,8	10,5	Tromsdorff.
Id	79,7	10,0	10,3	Blanchet et Sell.
Copal.	80,0	10,4	9,6	Dumas.
Résine acide de la gomme gutte	72,8	7,4	19,8	Johnston.
Résine de Gaïac . . .	70,4	6,8	22,8	Id.
Résine A de la sandaraque	78,2	9,8	12,0	Id.
Résine B de la sandaraque	75,6	9,9	14,1	Id.
Résine C de la sandaraque	76,6	6,5	13,5	Id.
Résine du benjoin. . .	71,2	6,5	22,3	Frémy.
Résine soluble du baume de Canada	78,7	9,7	11,4	Dumas.
Résine soluble de l'arbre à bray.	75,9	10,4	13,9	Dumas.
Résine du liège cristallisée.	82,6	11,2	6,2	Boussingault.

CHAPITRE IX.

DES VERNIS.

4028. On désigne généralement sous ce nom des liquides qui, étendus en couche mince sur les corps solides, donnent à leur surface un éclat vitreux. Celui-ci est dû à un effet combiné de réflexion et de réfraction des rayons lumineux, qui se produit dans la pellicule mince, brillante et transparente qui demeure à la surface du corps, après l'évaporation du vernis. En général, on cherche à donner à une surface quelconque, par l'application d'un vernis, un aspect analogue à celui qu'elle prend quand elle est mouillée ou qu'elle est recouverte d'un verre.

L'alcool, les huiles, les essences, les résines, les gommes résines servent à la préparation des vernis; il faut non seulement que ces matières procurent le lustre aux corps sur lesquels on les applique, mais il faut encore que ce lustre puisse se conserver d'une manière permanente.

La préparation des vernis consiste donc dans la composition de certains liquides, résultant de la solution de résines proprement dites ou de gommes résines, dans divers véhicules, dont la nature peut varier suivant la consistance qu'on veut donner à ces compositions et l'usage auquel on les destine. Après l'application, le véhicule s'évapore et la résine se solidifie.

Voici, au reste, les différentes matières servant à préparer les vernis :

Liquides dissolvants.	Solides.	Colorants.
Huile d'œillette.	Copal.	Gomme gutte.
de lin	succin.	sandragon.
de térébenthine.	mastic.	aloès.
de romarin.	sandaraque.	safran.
Alcool.	laque.	
Ether.	élémi.	
	benjoin.	
	colophane.	
	arcanson.	
	animé.	

En un mot, toute solution de résine ou de gomme-résine dans un fluide convenable, susceptible de déposer par l'évaporation la substance dont il se trouve chargé et de l'abandonner sous la forme d'une lame transparente, brillante et plus ou moins solide, constitue ce qu'on appelle un vernis.

Toute substance résineuse, soluble dans l'alcool, donnera un vernis de bonne qualité, si la résine est de nature à ne pas influer d'une manière tranchée sur la couleur du liquide. Les résines d'une consistance molle et visqueuse, telles que la térébenthine, le baume de Canada, et les résines sèches, comme le mastic, la sandaraque, etc., sont également susceptibles de former des vernis, une fois dissoutes en partie ou en totalité dans l'alcool. De même, les huiles grasses et volatiles, que nous avons indiquées plus haut et qui ont subi les préparations préliminaires propres à les rendre siccatives, constituent des vernis, lorsqu'elles tiennent en dissolution des résines, des gommes résines ou des baumes.

La composition des vernis met donc à profit une solubilité que plusieurs substances partagent; elle fait intervenir les unes ou les autres selon le besoin, pour mettre à profit les modifications qui dépendent de leur nature particulière. Quels que soient les rapports qui existent entre les résines, on sait qu'elles offrent dans leur contexture et leurs propriétés physiques des différences assez marquées. Elles ne peuvent donc pas donner des vernis se comportant de la même manière lorsqu'on les emploie séparément. Mais, de plus par leur mélange, elles influent sur leur solubilité respective et sur les propriétés du résidu mixte, ce qui explique la complication qui caractérise les formules ordinaires des vernis; c'est sur la formation plus ou moins habile de ces mélanges que repose le plus souvent la variété des compositions et de leurs résultats.

Certains vernis sont très siccatifs, ce sont les moins solides; d'autres sont glutineux, gras, longs à sécher, mais aussi ce sont les plus résistants, lorsqu'ils ont atteint le degré de dessiccation qui leur convient.

D'autres enfin possèdent des propriétés qui les placent entre les précédents; ils ont donc une qualité moyenne, entre les vernis les moins à l'abri des accidents et ceux qui résistent le mieux à l'impression et aux frottements des corps durs.

En un mot, les vernis doivent posséder les propriétés que nous allons rappeler succinctement :

1° Après la dessiccation, ils doivent rester brillants, sans aspect gras ni terne.

2° Ils doivent adhérer intimement à la surface des corps et, par suite, ne pas s'écailler.

3° Ils doivent conserver ces qualités pendant de longues années, sans se colorer, ni perdre de leur éclat.

4° Leur dessiccation doit être aussi rapide que possible, sans que la dureté de la pellicule résineuse en soit diminuée.

Il y a des résines qui peuvent entrer directement dans la fabrication des vernis ; il en est d'autres qui exigent une préparation propre à augmenter leur solubilité. Les renseignements qui suivent, relativement au traitement de la résine laque ; ceux que nous avons donnés dans l'histoire du copal, prouvent que c'est par une véritable oxydation que la solubilité de ces résines se modifie et s'accroît. Il importe donc de donner sur chaque résine quelques renseignements, au point de vue particulier de la préparation des vernis. C'est ce que nous allons faire dans les notes suivantes.

Résine laque. Depuis longtemps on cherchait à dissoudre complètement la résine laque dans l'alcool, afin d'obtenir un vernis qui, se desséchant rapidement, pût laisser une couche brillante sur les surfaces imprégnées. Les seuls dissolvants connus jusqu'à ces derniers temps étaient les huiles grasses ; mais les vernis gras que ces fluides permettent d'obtenir ne peuvent convenir à toutes les applications.

L'alcool à 45° dissout, il est vrai, une partie de la résine laque ; mais cette dissolution est si faible qu'elle marque encore 40° au pèse-alcool.

MM. Soehnée frères sont parvenus à dissoudre complètement la résine laque, quelle que soit sa provenance et sa qualité, par un procédé extrêmement simple. C'est en vain qu'on essaie de broyer à l'eau cette résine pour l'amener ainsi à un état de ténuité extrême, espérant que la dissolution se fera avec plus de facilité dans l'alcool. Quelques parties de résine en morceaux se dissolvent assez bien ; mais c'est un cas exceptionnel, et d'ailleurs la résine laque en tablettes résiste toujours à l'action de l'alcool, ou

du moins la partie dissoute est-elle si faible qu'elle ne peut constituer un vernis de bonne qualité.

Le résultat est tout différent, en laissant au contact de l'air la poudre impalpable ainsi obtenue. Au bout de quelque temps, la poudre se dissout déjà beaucoup mieux ; mais on n'obtient d'excellents résultats qu'après un an d'attente. Pendant tout ce temps, il faut laisser la poudre exposée à l'air ; elle se dissout alors, même dans l'alcool à 35°.

MM. Soehnée ont fait en vain beaucoup d'essais tendant à diminuer la lenteur de ce procédé. La chaleur pourrait réussir, mais elle colore la résine laque. L'action de l'acide azotique n'a pas été satisfaisante ; elle ne donne que des produits tout à fait sans application.

Le vernis provenant de la dissolution de la résine laque dans l'alcool est employé avec succès sur les meubles et autres objets analogues ; son emploi est facile, car à peine appliqué, il se dessèche rapidement.

Le copal, préparé par le procédé de MM. Soehnée, donne des vernis siccatifs, solides et brillants ; c'est une des résines qui donnent les plus beaux vernis. Nous avons vu qu'il est extrêmement difficile de le dissoudre dans l'alcool, lorsqu'on veut l'employer à l'état ordinaire. On n'y parvient qu'à la faveur de certaines résines très solubles, avec lesquelles on doit le mélanger. On y arrive encore en faisant brûler pendant quelques secondes le copal qui, après cette combustion partielle, acquiert la propriété de se dissoudre facilement dans l'alcool ; il est même tel fabricant qui prétend qu'il est de toute impossibilité de dissoudre le copal dur sans cette dernière opération, et quelles que soient d'ailleurs les résines avec lesquelles on le mélange.

Malheureusement, le copal qui a éprouvé une combustion partielle ne possède plus les qualités qui le distinguaient avant cette opération. Le vernis qu'il donne est plus mou et moins brillant, et d'ailleurs toujours beaucoup plus coloré. Le copal préparé par le procédé de MM. Soehnée est aussi beau et donne des vernis aussi brillants que le copale ordinaire.

Le copal tendre est assez soluble dans l'alcool ; mais il participe des qualités médiocres du copal qui a été partiellement brûlé.

L'arcanson est quelquefois employé dans la préparation des vernis; mais règle générale, cette résine doit être considérée, pour cette application, comme une très mauvaise matière première, et elle doit être réservée pour les résines communes et à bas prix. L'arcanson donne un vernis assez brillant, mais très sec, cassant et facile à écailler. Lorsqu'on voudra l'utiliser, il faudra le mettre en très petite proportion dans le vernis où on voudra corriger des résines trop molles; mais, nous le répétons, le produit obtenu n'aura jamais la même qualité que celui qu'on prépare avec les résines fines.

La colophane participe complètement des propriétés que nous venons d'assigner à l'arcanson; elle donne des vernis secs et cassants.

Le mastic est d'un bon emploi, toutes les fois que l'on veut donner à un vernis du moelleux et du liant; il retarde la dessiccation et rend le vernis moins disposé à s'écailler. En un mot, lorsqu'il est employé avec discernement, à l'état de mélange avec des résines d'une qualité opposée, il peut donner de bons vernis.

Le benjoin possède, à un degré plus élevé peut-être, les qualités du mastic; malheureusement, il est coloré, ce qui en limite l'emploi.

On comprend tout le parti que l'on peut tirer de ces deux dernières matières, dans la confection des vernis. En les ajoutant en quantité plus ou moins grande, on les rend plus ou moins siccatifs, plus ou moins moelleux, plus ou moins secs et durs. En outre, comme elles se dissolvent très bien dans l'alcool, elles font participer à la même propriété des résines qui, seules, se dissoudraient difficilement.

Le succin possède des propriétés tout à fait opposées à celles des deux corps précédents. Il est très dur, cassant, ne se dissout pas dans l'alcool, de sorte qu'on doit l'employer en proportion très faible avec d'autres résines plus solubles. Il a, sous ce rapport, une grande analogie avec le copal. Dissous dans l'essence de térébenthine, il donne des vernis très brillants.

On emploie quelquefois pour les vernis à l'alcool du succin flambé; mais, comme le copal, il a perdu après cette opération une partie de ses qualités.

On n'a pas essayé l'effet d'une exposition prolongée à l'air sur le succin très divisé. Le plus souvent, on se sert de succin modifié par la fusion dans la préparation des vernis. On extrait donc ainsi l'acide succinique pour les besoins des laboratoires, en même temps qu'on se procure le succin fondu qui est devenu plus soluble et qui, par cela même, a perdu la dureté et l'éclat qui lui auraient donné tant de prix, si on avait pu le dissoudre sans le modifier.

La sandaraque est employée quelquefois pour donner de la sècheresse et du brillant aux vernis; comme elle est très peu soluble dans l'alcool, on doit toujours l'employer en faible proportion mêlée avec d'autres résines et seulement pour faire profiter ces dernières d'une partie de ses qualités.

La résine animé. Cette résine se dissout facilement dans l'alcool, mais si elle n'est pas employée avec une extrême réserve, elle donne aux vernis qui la contiennent de très mauvaises qualités; elle les rend extrêmement difficiles à dessécher, leur laisse toujours de la mollesse et les rend comme pâteux. Enoncer ces défauts, c'est assez dire dans quelles circonstances on doit employer la résine animé.

Après avoir considéré les vernis d'une manière générale, nous allons indiquer quelques unes des recettes employées dans les arts pour la préparation de ces produits.

4029. Nous diviserons, avec M. Tingry, les vernis en cinq genres.

Le premier comprendra les vernis les plus siccatifs que l'on puisse obtenir avec l'alcool.

Dans le second, où l'alcool sert encore d'excipient, nous placerons des vernis à peu près semblables aux précédents, mais rendus moins siccatifs par l'addition de substances résineuses molles.

Dans le troisième, nous donnerons des vernis dans lesquels l'alcool est remplacé par des huiles volatiles. Cette classe comprend les vernis changeants et ceux qui servent à l'application des métaux et qui portent le nom de *mordants*.

Le quatrième genre comprend les vernis dans lesquels on fait usage de copal pur, traité à l'essence ou même à l'éther. Ces vernis présentent une grande solidité.

Enfin, nous placerons dans le cinquième genre les ver-

nis dans la confection desquels on emploie comme véhicule des huiles grasses siccatives. C'est ici que nous traiterons des vernis gras au copal, au succin, et au caoutchouc. Leur couleur, assez foncée, en borne l'emploi aux fonds de couleur obscure.

4030. PREMIER GENRE. *Vernis siccatifs, à l'alcool.*

1.	Copal tendre	90
	Sandaraque	180
	Mastic mondé	90
	Térébenthine claire	75
	Verre pilé	100
	Alcool pur	1000

On réduit les résines dures en poudre fine, et on les mêle avec le verre réduit aussi en poudre et passé au tamis de soie; on introduit le tout dans l'alcool et l'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition. Il faut agiter constamment le matras qui renferme les matières, afin d'empêcher les résines de s'agglomérer. Quand la solution paraît assez complète, on ajoute la térébenthine liquéfiée d'avance. On chauffe encore la matière pendant une demi-heure, puis on la retire du feu, en ayant soin d'agiter, jusqu'à ce qu'elle soit complètement refroidie. Le lendemain, on soutire le vernis et on le filtre au coton.

Ce vernis est destiné aux objets sujets à des frottements, tels que meubles, chaises, bois d'éventails, chambranles et même métaux.

2.	Sandaraque	24
	Mastic	6
	Térébenthine claire	12
	Verre pilé	12
	Alcool	100

Ce vernis s'applique aux mêmes objets que le précédent. Nous ferons observer que la dose de térébenthine qui est un peu forte rend la matière plus longue à sécher.

3. *Vernis de copal très blanc.*

Dans un matras à grande ouverture, on verse :

Alcool	500 grammes.
Ether	60 »

On met dans un petit sac :

Copal broyé depuis longtemps.	120	»

On plonge le sac dans le mélange ci-dessus, en ayant soin de le maintenir à 25 ou 30 millimètres du liquide.

On ferme l'ouverture par un chapiteau en verre muni de son récipient ; on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce que le copal soit dissous.

4. *Vernis à poncer* pour les meubles.

Résine laque préparée....	500	grammes.
Alcool..................	1,000	

On met le tout dans un matras fermé à la vessie; on chauffe à 50 ou 60°; on remue de temps à autre jusqu'à dissolution; on tire à clair, et on conserve.

Pour appliquer ce vernis, on fait un tampon, on mêle le vernis avec un peu d'huile d'olive, et on frotte très vite dans le sens des fibres; on imbibe le tampon à diverses reprises, et on frotte de nouveau, jusqu'à ce que la surface soit sèche. A la fin, on donne plus d'éclat en frottant l'objet avec du tripoli et un tampon imbibé d'huile d'olive, jusqu'à ce que le lustre se montre; on finit la pièce avec un cuir très doux.

5. *Vernis à poncer.*

Sandaraque................	250	grammes.
Mastic....................	25	
Sarcocolle................	25	
Térébenthine de Venise....	30	
Benjoin...................	8	
Alcool rectifié...........	500	

Tout étant dissous, on passe au linge.

4031. DEUXIÈME GENRE. *Vernis à l'alcool, moins siccatifs que les précédents, et d'une odeur moins forte.*

6	Sandaraque................	10
	Résine élémi..............	120
	Résine animé..............	30
	Camphre...................	15
	Verre pilé................	120
	Alcool pur................	1000

Cette composition est employée pour découpures, boîtes de toilette, meubles de petite dimension.

7.	Sandaraque..............	180
	Laque plate..............	60
	Arcanson................	120
	Verre blanc pilé...........	120
	Térébenthine claire........	120
	Alcool pur................	1000

Ce vernis est employé pour boiseries, meubles, grilles, rampes d'intérieur.

8.	Sandaraque................	120
	Laque en grains............	60
	Mastic....................	30
	Benjoin en larmes..........	30
	Verre pilé.................	120
	Térébenthine de Venise......	60
	Alcool pur................	1000

On le colore avec une petite quantité de safran ou de sandragon.

Ce vernis, qui est légèrement coloré, est employé pour les violons ou autres instruments à corde, et même pour les meubles en bois de prunier, d'acajou, de bois de rose.

9.	Laque en grains............	180
	Succin fondu..............	60
	Gomme gutte.............	6
	Extr. de santal rouge à l'eau..	1
	Sandragon................	55
	Safran....................	2
	Verre en poudre............	120
	Alcool pur................	1000

Ce vernis est employé, en général, pour recouvrir des objets fabriqués en laiton; il leur donne la couleur de l'or.

Le succin, la laque, la gomme-gutte et le sandragon, doivent être porphyrisés et mêlés avec le verre en poudre, puis on y ajoute l'alcool dans lequel on a placé le safran et l'extrait de santal. On échauffe ensuite les pièces métalliques qu'on veut recouvrir de ce vernis, et on les plonge dans le bain.

10. Dans un matras en verre, on fond :

Sandaraque	100
Mastic	100
Térébenthine de Venise	15
On ajoute : alcool fort	500

On ferme l'ouverture avec une vessie percée, et on met le matras au bain de sable, en le remuant de temps en temps, tous les jours.

A la fin, après dissolution complète, on filtre au papier. Ce vernis a beaucoup de lustre; il se laisse poncer et polir sans s'écailler.

Pour le poncer, on se sert de tripoli et d'un linge humide. Les objets poncés sont essuyés et frottés à l'huile grasse, puis essuyés avec un drap bien fin et dégraissés avec de l'amidon.

11. *Vernis dit Chinois.*

Mastic	60
Sandaraque	60
Alcool	500

On ferme le ballon à la vessie, et on maintient le tout en digestion, jusqu'à dissolution complète, puis on passe au linge.

12. *Vernis très éclatant*, qui n'a besoin ni de poli ni de ponçage.

Succin fondu	120
Sandaraque	120
Mastic	120
Alcool rectifié	1000

On fait digérer au bain de sable jusqu'à dissolution, et on remue de temps en temps.

13. *Vernis à éclat vitreux.*

Résine laque	60
Sandaraque	30
Mastic	30
Animé	20
Oliban	60

On lave la sandaraque à la potasse caustique, on pul-

vérise le tout, et on met le mélange dans un matras avec 600 gr. d'alcool; on dissout au bain-marie.

On peut appliquer ce vernis aux tableaux peints à l'eau sur papier ou parchemin; on peint à plusieurs reprises et on polit au tripoli lévigé.

14. *Vernis pour le laiton.*

Faites digérer dans l'alcool :

Curcuma	24
Safran	5

Filtrez et faites digérer avec cette teinture au bain-marie.

Gomme gutte	24
Elémi	90
Sandragon	30
Alcool	500

15. *Vernis pour le laiton.*

Laque en grains	180
Succin fondu	60
Gomme gutte	60
Bois de santal	10
Sandragon	8
Alcool	1000

On pulvérise ces matières, on les fait digérer au bain-marie et on filtre.

16. *Vernis pour ustensiles.*

Sandaraque	120
Térébenthine de Venise	150
Laque	60
Oliban	60
Colophane	30
Gutte	30
Mastic	60
Alcool	1000

17. *Autre vernis pour ustensiles.*

Laque	120
Sandaraque	45

Mastic	30
Succin fondu	30
Colophane	90
Sandragon	30
Curcuma	24
Gutte	24
Alcool	1000

On pulvérise et on chauffe dans un matras à vessie. Ce vernis s'applique à chaud sur des objets chauds. Si on veut le rendre plus foncé, on y ajoute encore 30 grammes d'aloès succotrin.

18. *Vernis pour les ustensiles en métal ou bois.*

Laque en grains	120
Sandaraque	120
Sandragon	16
Gutte	2
Curcuma	2
Térébenthine de Venise	60
Alcool	1000
Verre	150

Pulvérisez, digérez au bain-marie et filtrez.

19. *Autre vernis pour ustensiles.*

Résine laque	120
Gutte	120
Sandragon	120
Safran	30
Alcool	1000

20. *Vernis pour ustensiles, etc.*

Copal préparé	8
Sandaraque	24
Laque	16

Pilez et dissolvez dans 100 part. d'alcool chaud, filtrez. Faites une teinture composée de :

Curcuma	4
Rocou	2
Aloès	2
Gutte	2
Sandragon	1/2

Ajoutez cette teinture au vernis en quantité convenable.

21. *Vernis de laque dure.*

Laque........................	90
Térébenthine de Venise......	4
Alcool rectifié..............	500

On dissout à digestion. Ce vernis s'emploie pour les objets noirs et bruns.

22. *Vernis de laque.*

Sandaraque....................	60
Mastic........................	60
Elémi.........................	30
Animé.........................	10

Dissolvez dans 200 p. d'alcool et filtrez.

23. *Vernis de laque odorant.*

Sandaraque....................	60
Résine laque..................	120
Storax........................	30
Benjoin.......................	30

Pulvérisez et faites dissoudre dans 500 gr. d'alcool.

24. *Vernis de laque.*

Sandaraque....................	60
Résine laque..................	30
Mastic........................	30
Elémi.........................	16
Alcool........................	500

On chauffe un peu, on fait bouillir deux ou trois bouillons et on ajoute,

Essence de térébenthine.......	30

On filtre. Ce vernis s'emploie pour les intruments de musique.

25. *Vernis jaune d'or.*

Gomme gutte...................	120
Safran........................	8
Résine laque..................	60
Alcool........................	240

On chauffe et on filtre.

26. *Vernis pour bois, fil de fer, grilles et galeries.*

Sandaraque	60
Laque	60
Résine blanche	120
Térébenthine de Venise	120
Verre	120
Alcool	1000

On dissout le tout à feu doux.

27. *Vernis pour instruments de musique.*

Sandaraque	120
Laque en grains	60
Mastic	30
Benjoin	30
Térébenthine de Venise	60
Alcool	1000

28. *Vernis pour chaises, tables, etc.*

Copal fondu	90
Térébenthine de Venise	75
Sandaraque	180
Mastic	90
Alcool	1000
Verre pilé	125

29. *Vernis.*

Sandaraque	360
Elémi	250
Mastic	60
Camphre	30
Alcool	2000

30. *Vernis à poncer pour les objets de papier mâché.*

Mastic	180
Sandaraque	60
Térébenthine de Venise	90
Alcool rectifié	1000
Verre pilé	250

Ce vernis a beaucoup de lustre, mais il manque de résistance.

Les vernis dont nous venons de parler peuvent supporter le poli, de même que les compositions qui constituent les trois genres suivants; mais ils sont plus délicats, et présentent moins de solidité.

Dans ce genre de vernis, la solidification de la matière résineuse dissoute est plus prompte si on opère en été ou bien si, par l'emploi d'une étuve, on accélère l'évaporation de l'alcool. D'après les propriétés bien connues de ce véhicule, on ne saurait admettre qu'il laisse à la longue aucun résidu uni aux molécules résineuses qui se précipitent; l'alcool s'évapore complètement, en effet, mais il en demeure pourtant quelques traces avec la matière résineuse, longtemps encore après la dessiccation apparente, si celle-ci s'opère à froid.

Il en est de même, à plus forte raison, de l'essence de térébenthine, ou des autres huiles volatiles qui peuvent la remplacer. Ces liquides contractent avec les résines une union plus intime; ils ajoutent une partie de leur propre substance interposée, après une action de l'air qui la résinifie, à ce résidu résineux que laisse le vernis. Aussi, moins les huiles employées sont volatiles, et plus les vernis qui en résultent présentent de solidité. L'état de sècheresse qu'on reconnaît à certaines résines et qui se communique aux vernis qui résultent de leur union avec l'alcool, se trouve corrigé quand on les dissout dans un fluide huileux, qui les enveloppe d'une substance visqueuse et néanmoins siccative.

En effet, l'essence de térébenthine, et mieux encore les huiles moins volatiles, feraient à elles seules des vernis, si l'on en ajoutait sur un même objet plusieurs couches successives. L'alcool, en pareille circonstance, disparaîtrait, comme on sait, sans laisser aucune trace de sa présence.

4032. TROISIÈME GENRE. *Vernis à l'essence.*

31.	Mastic....................	360
	Térébenthine................	45
	Camphre....................	15
	Verre pilé..................	150
	Essence de térébenthine.......	1100

Ce vernis est employé pour des tableaux récents; si on

le destinait à des tableaux anciens, on pourrait supprimer la térébenthine.

32.	Laque en grains	120
	Sandaraque ou mastic	120
	Sandragon	15
	Curcuma	2
	Gomme gutte	2
	Verre pilé	150
	Térébenthine	60
	Essence de térébenthine	980

Ce vernis est désigné sous le nom de vernis mutatif ou changeant, parce qu'étant appliqué sur les métaux tels que le cuivre, le laiton, l'étain, ou sur des meubles ou boiseries, il leur communique une couleur et un éclat qui les rapproche des métaux précieux. C'est avec ces vernis mutatifs qu'on donne à l'argent et au cuivre laminé ces couleurs éclatantes qui recouvrent les paillons.

33.	Mastic	30
	Sandaraque	30
	Gomme gutte	15
	Térébenthine	8
	Essence de térébenthine	180

Ce vernis, qui est désigné sous le nom de mordant, est consacré, pour l'ordinaire, à l'application de l'or.

34.	Sandaraque	30
	Mastic	30
	Animé	30
	Succin blanc	15
	Térébenthine de Venise	30
	Essence de térébenthine	240

35. *Vernis pour tableaux.*

Térébenthine de Venise	120
Sandaraque	60

Fondez et ajoutez une quantité suffisante d'essence de térébenthine.

35 *bis.* Fondez du succin blanc, laissez-le refroidir et pilez-le, puis dissolvez-le dans l'essence de térébenthine.

Ce vernis a un lustre très beau, mais on l'applique seulement sur des objets exposés à l'air ; il est très résistant.

36. *Vernis noir pour tôle.*

Colophane.................... 60

On fond dans un vase de fonte; on ajoute :

Succin...................... 90

On fond, on laisse refroidir, et on ajoute :

Essence de térébenthine.......... 45
Vernis de peintre................ 45

On passe au linge. Si le vernis est trop épais, on le délaye à l'essence. On l'emploie sur les objets de tôle. Avant la dernière couche qui doit donner le lustre, on frotte la pièce avec un ognon coupé par le milieu.

4033. *Vernis au succin.*

37. *Vernis de succin blanc.* On met dans un matras :

Térébenthine de Venise........ 15

On fond et on ajoute peu à peu :

Succin en poudre fine......... 60

Dès que la masse commence à s'épaissir, on ajoute la quantité d'essence de romarin nécessaire pour la liquéfier. Ensuite, on ajoute encore :

Essence de térébenthine rectifiée. 180

Et quand tout est dissous on passe au linge.

38. *Vernis de succin pour les métaux.* On fond :

Colophane pure............... 30

On ajoute :

Succin bien pulvérisé.......... 60
Copal....................... 60

Et quand la masse se solidifie, on ajoute l'essence de térébenthine nécessaire. On passe au linge.

Les objets de métal, avant d'être vernis, doivent être bien nettoyés et polis.

Ce vernis doit être réparti bien également. On expose ensuite l'objet à une température élevée, jusqu'à ce que

le vernis sèche ; ensuite, on le passe au four à une chaleur aussi élevée que possible.

39. *Vernis de succin pour le bois doré et les métaux.*

Colophane........................ 15

On la fond dans un matras de verre, on ajoute :

Succin........................... 60

On liquéfie. On délaye la masse, quand elle commence à se prendre, avec de l'essence de térébenthine, en ajoutant :

Elémi............. 30

Quand ce mélange est fondu, on y ajoute :

Essence de térébenthine........ 375

On passe au linge.

Le vernis est plus fin, si on emploie moins d'essence de térébenthine. On emploie ce vernis chaud, et les objets à vernir doivent être chauds aussi.

40. *Vernis de succin pour l'argent.*

Elémi......................	30
Succin blanc................	45
Sarcocolle..................	30
Essence de térébenthine......	375

Il s'emploie de même. Les objets vernis sont même chauffés après l'application. Il s'emploie pour les objets argentés.

41. *Vernis pour fer.*

Colophane ondue............	120
Sandaraque.................	180
Gomme laque................	60
Essence de térébenthine.......	120

On maintient ce mélange en digestion jusqu'à dissolution, et on ajoute,

Alcool rectifié............... 180

On filtre et on garde. Il est très bon contre la rouille.

42. *Vernis jaune à l'essence.*

Gomme laque en grains......	120
Sandaraque..................	120
Sandragon................	15
Curcuma..................	2
Gutte.....................	2
Térébenthine de Venise......	60
Huile de térébenthine........	1000

Pulvérisez les résines sèches et dissolvez-les au bain-marie.

43. *Autre.*

Mastic..................	60
Sandaraque..............	60
Térébenthine de Venise.......	120

Dissolvez dans :

Essence de térébenthine......	300

44. *Vernis jaune à l'essence.*

Copal....................	90
Oliban....................	15
Térébenthine de Venise.......	15
Essence de térébenthine.......	300

Faites dissoudre au bain-marie et ajoutez :

Huile de lin cuite...........	30

Laissez reposer pendant vingt-quatre heures à chaud.

45. *Vernis pour tableaux.*

Mastic..................	360
Térébenthine..............	45
Camphre.................	15
Essence de térébenthine......	1000

46. *Vernis très commun.*

Galipot fondu jusqu'à expulsion de toute humidité..........	10 k.
Colophane qu'on y mêle jusqu'à fusion complète............	2
Essence de térébenthine, qu'on ajoute après avoir retiré le mélange du feu...............	20

47. *Vernis de succin pour les couleurs à l'eau* (miniature).

Succin fondu................	30
Camphre....................	0,1
Alcool rectifié..............	150

On place le mélange dans un matras fermé à la vessie, et on l'expose au soleil pendant quinze jours ou trois semaines. On l'agite de temps en temps. On passe au linge.

48. *Vernis de succin noir* (pour les objets de papier mâché).

On prépare ce vernis avec

Colophane.................	30
Succin.....................	30
Sarcocolle..................	30
Essence de térébenthine......	375

Tout étant dissous, on ajoute du noir d'ivoire broyé fin en quantité suffisante. Ce vernis s'applique à chaud, et les objets qui en sont couverts doivent être passés au four.

4034. QUATRIÈME GENRE. *Vernis de copal.*

49. Copal préparé...............	60
Essence de lavande...........	90
Essence de térébenthine......	120
Camphre....................	2

On mêle l'essence de lavande et le camphre dans un matras, et on chauffe jusqu'à ce que le camphre soit dissous; on ajoute le copal traité à l'essence ou à l'éther et divisé par morceaux, et on remue jusqu'à dissolution; on y verse l'essence de térébenthine. On peut remplacer l'essence de lavande par celle de romarin. Ce vernis est transparent et solide. On peut l'employer sur le bois.

50. Copal préparé...............	15
Ether sulfurique...............	60

On met dans un ballon et on agite pendant trente minutes. Si au bout de ce temps les parois du flacon se recouvrent de stries, et que la liqueur ne soit pas tout à fait limpide, on ajoute de l'éther, jusqu'à dissolution complète.

Quand on veut employer ce vernis, on recouvre le corps à vernir d'une couche d'essence de térébenthine rectifiée, on essuie l'essence avec un tampon et on vernit; de cette manière, l'éther ne se vaporise pas trop vite. Ce vernis prend très bien sur le bois et les métaux.

51. *Vernis très estimé pour tableaux.*

Essence de lavande ou de romarin.....	180
Camphre..............................	4
Copal préparé........................	60

Dissolvez le tout ensemble et ajoutez :

Essence de térébenthine bouillante en quantité suffisante. On peut aussi employer quatre fois le poids du copal en alcool.

52. *Vernis de copal blanc.*

On choisit du copal blanc, on racle la surface pour enlever la partie opaque, et on pulvérise grossièrement, de manière à l'avoir en morceaux d'une ligne de diamètre.

On fond 8 grammes de térébenthine de Venise au bain de sable, on y ajoute 8 grammes d'huile de romarin et 125 grammes de copal ainsi préparé. Quand le tout est en fusion, on y ajoute, peu à peu, 500 grammes d'alcool.

On ferme le matras avec une vessie percée d'un trou d'épingle, et on l'expose pendant six jours à la température de 75° au bain de sable. On remue la masse trois fois par jour. Après dissolution, on passe à travers un linge.

53. *Vernis de copal pour les métaux.*

On fond 500 grammes de copal en petits morceaux, et 166 grammes de copahu dans une terrine, à un feu doux. Quand la masse est fondue, on y ajoute 225 grammes de vernis à l'huile de lin. On remue bien, et quand on veut l'employer on la délaye avec de l'essence de térébenthine.

4035. CINQUIÈME GENRE.

Vernis préparés avec les huiles grasses.

Le succin et le copal sont les meilleures matières à employer pour ces sortes de vernis; le succin donne un vernis plus dur que le copal, et il ne se laisse pas détacher

à la main comme ce dernier ; il faut éviter de les employer simultanément.

On ne les dissout qu'après fusion. Aussi faut-il éviter de les pulvériser trop fin, car la poussière serait caramélisée et le vernis noircirait. Pendant la fusion des résines, on ajoute toujours un peu d'essence de térébenthine.

L'huile de lin que l'on emploie avec ces résines doit être de bonne qualité et ancienne.

Il est bien entendu qu'on peut employer toute autre résine pour la préparation des vernis gras.

34. *Vernis jaune à l'huile.*

Première recette.

Succin	75
Gomme gutte	22

Fondez séparément, mêlez avec de l'huile cuite, et ajoutez de l'essence de térébenthine en quantité suffisante, puis teignez avec sandragon, gomme gutte, rocou.

On peut encore prendre :

Succin	60	fondez et remuez.
Laque	15	

Ajoutez, aloès broyé à l'huile d'olive 15 gram. ; chauffez jusqu'à ce que la masse soit homogène. Pour l'usage, étendez ce vernis dans de l'essence de térébenthine.

35. *Vernis jaune à l'huile.*

Huile de lin cuite	300
Résine blanche	60
Sandaraque	60
Aloès	30

Pulvérisez les résines, mettez-les dans l'huile de lin cuite, et cuisez jusqu'à consistance de sirop. Teignez l'aloès et ajoutez de l'essence de térébenthine en proportion convenable. Pour l'emploi, chauffez les objets.

36. *Beau vernis pour les peintres.*

Sandaraque	120
Mastic	30
Térébenthine de Venise	6
Huile de lin cuite	750
Essence de térébenthine	90

Mêlez le tout dans un matras et chauffez au bain-marie, filtrez et exposez pendant deux jours au soleil. L'huile de lin peut être remplacée par l'huile d'œillette.

57. *Vernis brun.*

Colophane....................	180
Mastic.....................	90
Sandaraque	90

Fondez et ajoutez de l'huile de lin cuite, jusqu'à ce qu'il y en ait deux doigts au dessus du mélange ; remuez et faites bouillir pendant quinze minutes, puis ajoutez :

Aloès...................	60
Sandragon	30
Terre d'ombre.............	12
Huile de lin...............	3k.

Faites bouillir pendant quelques minutes et ajoutez :

Litharge..................	120
Minium..................	180

Faites bouillir pendant trente minutes, laissez refroidir, et ajoutez en remuant

Huile de térébenthine..........	90

Enfin, passez à la flanelle.

58. *Vernis au succin.*

Succin....................	500
Huile de lin................	60

Fondez et mélangez avec 750 gr. d'huile de lin lithargirée.

Ce vernis s'applique bien sur le bois et sur les métaux.

59. *Vernis noir.*

Prenez 500 gr. d'huile de lin cuite, ajoutez :

Succin fondu.....	de chacun...	15
Sandaraque......	de chacun...	15
Mastic..........	de chacun...	15
Colophane	de chacun...	15
Laque..........	de chacun...	15
Asphalte.........	»	20
Poix noire.......	»	20
Térébenthine		60

Fondez toutes les résines, et ajoutez l'huile; faites bouillir 5 minutes et filtrez.

60. *Vernis très siccatif.*

Pilez le succin en fragments gros comme des pois, humectez-le avec de l'essence de térébenthine, et fondez-le sur des charbons; quand il se boursouffle, remuez. Éloignez du feu, et ajoutez de l'essence de térébenthine goutte à goutte, en remuant continuellement; quand la masse a la consistance d'un sirop, mettez-la sur le feu, faites-la bouillir, ajoutez de l'essence, et quand le vernis est clair, ajoutez :

Succin fondu..................	120
Huile de lin..................	45

Faites bouillir le mélange, filtrez-le à chaud et blanchissez le vernis par l'exposition au soleil.

61. *Vernis de copal.*

Copal fondu...................	600
Mastic........................	18
Oliban........................	30

Pilez ensemble. Mettez dans un matras avec 25 gram. d'huile d'aspic, et maintenez pendant quelque temps au bain de sable jusqu'à dissolution, et ajoutez :

Huile de lin..............	1 kil.

Exposez encore pendant vingt-quatre heures au bain de sable chaud.

VERNIS DIVERS.

62. *Vernis hollandais pour papiers et parchemins.*

Térébenthine..................	120
Sandaraque....................	120
Mastic........................	120
Succin fondu..................	30
Huile de térébenthine.........	500

4036. Nous allons donner à la suite des cinq genres de vernis quelques mélanges qui servent aux graveurs.

63. *Vernis à graver sur cuivre.*

1°	Cire jaune............	46	Hiver.
	Mastic...............	30	
	Asphalte	15	

2°	Cire jaune	30	Hiver.
	Mastic	30	
	Asphalte	15	
3°	Cire jaune	120	Eté.
	Asphalte	60	
	Succin	30	
	Mastic	30	

Fondez, coulez dans l'eau et mettez en boule.

64. *Vernis pour graver sur verre.*

1°	Cire	30	
	Mastic	15	
	Asphalte	7	
	Térébenthine	2	
2°	Mastic	15	Vernis très bon pour graver sur verre.
	Térébenthine	7	
	Huile d'aspic	4	

65. *Cires molles pour graveurs.*

1° 1 partie de suif, 2 parties de cire jaune.
2° 5 parties de cire jaune, 1 partie d'huile d'olive.
3° 4 parties de cire jaune, 1 partie de térébenthine.
4° 500 grammes de cire.
30 » de térébenthine.
30 » d'huile d'olive.

CHAPITRE X.

TOILES CIRÉES.

4037. On peut ranger sous cette dénomination deux sortes de produits d'un usage tout à fait différent, et qui ont chacun une assez grande importance.

Les uns trouvent leur application dans l'ameublement de nos habitations, et servent surtout comme tapis de pied, tapisseries, tapis pour recouvrir les tables, les buffets et, dans ce cas, on cherche à les rendre agréables à l'œil, par des couleurs brillantes et variées, et par des vernis d'une grande transparence.

Dans la seconde classe des toiles cirées, au contraire, nous rangerons toutes celles qui sont destinées à préserver par leur imperméabilité des objets qui ne peuvent être exposés aux intempéries de l'atmosphère sans inconvénients, et qui, par cette raison, pourraient se détériorer par un long voyage, etc. Ces sortes de toiles cirées doivent évidemment se fabriquer avec une grande économie; les dessins doivent en être exclus, et remplacés par une couleur uniforme; la couleur noire est celle qui est généralement adoptée par économie. Les fonds noirs sont pourtant d'une dessiccation difficile; il faut presque toujours les passer à l'étuve.

Nous devons ranger dans cette catégorie les taffetas enduits qui reçoivent quelques applications analogues à celles des toiles cirées.

Dans les toiles cirées on distingue :

1° Les toiles de coton préparées d'un seul côté;

2° Les toiles de chanvre préparées d'un seul côté;

3° Les toiles de chanvre préparées d'un côté et recouvertes de l'autre d'une épaisseur presque égale de litharge; ce sont les toiles fortes;

4° Les tissus en chaîne de fil et trame de laine pour tapis, peints d'un seul côté.

Quelle que soit la nature du tissu, les procédés sont du reste les mêmes.

1° *Fabrication des tapis de pied, de table, des tapisseries*, etc. On emploie pour cette fabrication soit des toiles de coton, soit des toiles de chanvre. Pour les tapis de pied, on comprend qu'il est préférable de choisir la matière première la plus résistante. Dans tous les cas, on doit rechercher les toiles faites avec régularité, qui présentent partout une épaisseur uniforme.

On coud ces toiles par les bords à un cadre en bois, puis on procède à l'encollage destiné à boucher les interstices du tissu, et à former une surface plane qui puisse facilement recevoir les couches successives de peinture. Cet encollage se fait avec de la colle de pâte mêlée d'un peu de colle forte, pour les tapis de pied. Pour ceux de table, on enduit la toile avec la bouillie claire que l'on obtient en faisant bouillir la graine de lin dans l'eau; quelquefois, on se sert, comme le fait M. Seib, de la farine de lin, préparée par les tourteaux; cette méthode est évidemment plus économique que la première. Lorsque l'encol-

lage est terminé, on procède immédiatement à l'application d'un enduit formé d'huile de lin et de litharge, auquel on donne la consistance d'une pâte épaisse.

Cette application se fait au moyen d'un large couteau en acier; on laisse sécher cette couche, puis on la ponce; et l'on applique un second enduit tout semblable, que l'on ponce également. Pour terminer la préparation avant de poser les couleurs, il faut ordinairement deux couches de litharge; mais, s'il s'agit de toiles fortes pour tapis, on mettra sept couches d'enduit, savoir quatre à l'endroit et trois à l'envers. Chaque couche exige trois à quatre jours en été pour être desséchée. C'est donc trente jours pour poser et faire dessécher tous les enduits; la dessiccation se fait ordinairement à l'air libre; elle est donc soumise à tous les changements de température. Quelques fabriques emploient des étuves, surtout en hiver; mais, en général, on obtient par ce procédé de moins bons résultats. Cela tient probablement à ce que la dessiccation se fait dans des pièces fermées. Les résultats seraient sans doute meilleurs, si on faisait usage d'étuves à courant d'air, où l'on ferait arriver ce dernier à une faible température, à 30 ou 35° par exemple. La rapidité du courant compenserait l'abaissement de la température, et on n'aurait pas à craindre de voir la solidité des enduits compromise.

Lorsque la toile a acquis sous une épaisseur suffisante l'apparence et la souplesse d'un cuir uni, il s'agit de recouvrir de dessins coloriés la surface qui doit être exposée aux regards. L'application de ces couleurs se fait par le mode d'impression employé pour les toiles et les papiers peints. L'orpin de Chine donne les jaunes; l'orpin mêlé de bleu de Prusse produit les verts; le noir s'obtient avec le noir d'ivoire, auquel on ajoute du bleu de Prusse mis en suspension par l'acide muriatique, puis débarrassé de cet acide par l'évaporation. Le bleu de Prusse a une tendance singulière à se séparer sous forme de grains. Souvent, avant d'imprimer les couleurs, on pose à la brosse un fond uni, et quelquefois ce fond imite des bois, des racines, des marbrures, que l'adresse et l'habileté de l'ouvrier varient en cent manières différentes. On conçoit que l'on peut appliquer dans cette circonstance toutes les méthodes et tous les tours de main que nous voyons employer tous les ours par les décorateurs en bâtiments. Pour ces fonds

variés de forme et de couleur, on fait usage ordinairement de couleurs détrempées dans la bière ; les couleurs à l'huile, à cause de leur dessiccation très lente, ne produisent dans ce cas que de mauvais effets. Mais alors il faut préparer la toile au moyen d'une couche de graine de lin. Lorsqu'on veut réappliquer sur ces fonds des dessins coloriés, il faut le faire longtemps après le ponçage, sans quoi ils auraient peu de solidité et s'écailleraient facilement.

Parmi les procédés appliqués à la marbrure, nous nous bornerons à indiquer sommairement les suivants.

On projette çà et là, par exemple, des gouttelettes de couleur par aspersion, puis çà et là des gouttelettes d'eau. On les mêle au moyen d'une brosse, jusqu'à ce que le fond paraisse uni. L'ouvrier promène ensuite sur la toile un chiffon de laine qu'il étale, ramasse, pétrit et chiffonne en cent façons. La marbrure se trouve produite.

Ailleurs, on emploie une baguette cylindrique creusée de trois rainures obliques vers l'un de ses bouts. En la faisant rouler sur la couleur unie, tantôt parallèlement à l'axe, tantôt sur l'un de ses bouts pris pour centre, tantôt par un mouvement de va et vient, on obtient des marbrures fort remarquables.

On peut encore frapper sur la couleur humide avec une brosse à poils lâches et mouillés, et produire des dessins variés avec des brosses auxquelles on a coupé le poil çà et là dans des points déterminés.

Les granits se font du reste par aspersion, comme à l'ordinaire.

L'impression sur ces fonds se fait comme pour la toile et le papier, au moyen de planches en bois à dessins en relief. Les procédés n'ont rien de particulier.

Les moyens de fabrication que nous venons d'indiquer sont les plus anciens, ceux qui sont encore employés par un grand nombre de fabricants. Depuis quelques années, on a singulièrement amélioré ces procédés, en vue surtout de réduire la main-d'œuvre qui est trop coûteuse. Ainsi, chez MM. Couteaux, à Joinville-le-Pont, les différents enduits sont appliqués au moyen d'une machine très ingénieuse, qui d'un seul coup enduit les deux côtés de la toile; en quelques minutes une pièce de trente-six mètres reçoit ces deux couches et se rend d'elle-même dans une étuve disposée pour recevoir cinquante-deux pièces semblables. On

jugera de l'importance de cette machine, lorsqu'on saura que, réunie avec un second appareil, au moyen duquel on ponce mécaniquement, trois hommes exécutent le travail de soixante ou quatre-vingts ouvriers. La machine à poncer est très simple; on s'en fera une idée assez exacte en supposant un cylindre ponceur muni de deux mouvements, l'un de rotation autour de l'axe, et l'autre de glissement de gauche à droite et de droite à gauche; on comprend que, si la toile vient frotter ce cylindre avec une certaine tension, l'usure se produira tout aussi bien que par le ponçage à la main. Quant à la machine à appliquer les couches d'enduit, il est facile également de comprendre sa marche. Supposons, en effet, que la toile disposée horizontalement, soit animée, par un moyen dont il est facile de se faire une idée, d'un mouvement en ligne droite, en faisant tomber à un point du parcours de cette toile une lame de l'enduit, égale à la largeur de l'étoffe; il est évident que cet enduit recouvrira toute la surface de cette dernière au fur et à mesure de son passage. Maintenant, si on vient à faire passer la toile chargée de l'enduit sous une lame métallique parfaitement dressée, on comprend comment on peut arriver à obtenir une couche d'une épaisseur parfaitement régulière, pourvu toutefois que la toile soit très bien tendue et maintenue horizontalement.

En Alsace, on a totalement supprimé le travail du ponçage ou son équivalent, par un procédé simple et original, et qui consiste à faire sur papier les applications de couleur et d'enduits en sens inverse du travail qui s'exécute sur toile, le papier étant parfaitement uni, toutes les couches le sont également. On applique donc sur le papier les dessins, puis le fond, puis les couches de litharge, les couches de colle de lin, et enfin la toile ellemême ou son équivalent. On enlève ensuite le papier en le mouillant avec un peu d'eau chaude.

Lorsque les tapis sont entièrement terminés, on les couvre d'une couche de vernis, avant de les livrer au commerce. Ces vernis sont composés d'huile de lin et de copal; ils doivent être très transparents, surtout pour les tapis de table. Ces derniers sont en outre revêtus à la surface inférieure d'une couche de laine tontisse colorée en vert, qui leur donne un coup d'œil plus flatteur et qui préserve les tables des rayures.

La fabrication des tapis de pied et de table prend tous les jours une grande extension; ainsi, dans la seule ville de Manchester, il existait déjà en 1834 dix-sept manufactures qui l'exploitaient en grand. L'usage de ces tapis qu'on peut laver doit surtout se répandre dans les pays chauds où ils aideront à maintenir une agréable fraîcheur dans les habitations.

2° *Des toiles cirées préservatrices de l'humidité.* La fabrication de ces toiles est beaucoup plus simple que celle des tapis colorés; la principale condition qu'elles doivent remplir, c'est d'être parfaitement imperméables. Ces toiles se préparent ordinairement avec un enduit formé d'huile de lin, rendue siccative au moyen de la litharge et dans laquelle on délaye un peu de goudron, ou mieux du brai gras ou de l'asphalte.

A l'aide d'un procédé facile et sûr, on en prépare de très solides qui s'emploient, en outre, pour couvrir des voitures *bachées*, des hangars, auvents, tentes, etc. Les deux pièces de toiles sont engagées entre deux cylindres; une trémie dirige entre les deux pièces le mélange chaud d'huile de lin lithargirée et de brai; les cylindres, en tournant, forcent la matière à traverser les deux tissus, qui deviennent tellement adhérents entre eux qu'ils forment comme une seule toile double; un troisième cylindre l'enroule.

On peut rendre plus économique encore cette préparation, en y employant du goudron de houille dont on a extrait la moitié des huiles volatiles qu'il renferme.

CHAPITRE XI.

ASPHALTE, BRAI GRAS, MASTIC BITUMINEUX.

4038. Il y a quelques années, l'asphalte produisit une fièvre industrielle sans exemple dans nos annales manufacturières; à cette époque, ce produit fut préconisé outre mesure, on lui assignait des emplois dans toutes les branches de l'industrie et des arts, là même où le simple bon sens aurait dû faire prévoir son inefficacité. Une réaction, malheureusement trop complète, fit bientôt justice de cette

faveur irréfléchie ; l'asphalte tomba dans un discrédit exagéré ; cependant, il se relève peu à peu, et il est certain que ses précieuses qualités, mises à profit avec plus de discernement, rendront à l'industrie des services durables. Nous indiquerons quelques uns de ses emplois après avoir traité de sa fabrication.

L'asphalte, ou mastic bitumineux, se prépare par deux méthodes différentes ; l'une consiste à employer, comme matières premières un calcaire bitumineux que l'on mélange avec du brai gras naturel.

Le second procédé consiste à produire artificiellement ces matières premières que la nature donne toutes formées, dans quelques localités ; dans ce cas, c'est le goudron des fabriques de gaz, qui est amené par l'évaporation à l'état de brai gras, qu'on mélange en proportions convenables avec de la craie.

Bitume naturel.

4039. Les bitumes naturels varient de consistance, selon la proportion plus ou moins grande d'huile volatile qu'ils contiennent ; mais on peut presque toujours non seulement les ramener à une consistance identique, en les privant de cette huile, mais aussi les obtenir doués des mêmes propriétés. Leur exploitation est donc très facile.

L'asphalte naturel se trouve ordinairement mélangé avec du sable. On jette ce mélange dans des chaudières pleines d'eau bouillante ; le sable se précipite, l'argile qui l'accompagne reste en suspension, le bitume surnage sous forme d'écume ; on enlève celle-ci au moyen d'une écumoire, et on la fait reposer dans des tonneaux. L'eau se sépare, on décante, on remet le bitume dans une seconde chaudière, et on le fait chauffer ; l'argile et le sable qui l'accompagnaient encore se déposent, et le reste de l'eau se volatilise. Le bitume est alors à l'état de brai gras ; il peut être livré au commerce ou employé directement à préparer le mastic bitumineux. Dans ce dernier cas, on y incorpore, tandis qu'il est encore fondu et chaud, du calcaire bitumineux, en quantité telle que le mélange puisse résister également bien à l'action du froid de l'hiver et de la grande chaleur des étés. Plus le calcaire est bitumineux et moins on doit employer de brai gras ; la moyenne de celui-ci est de 10 pour cent de calcaire. Ce dernier doit être pulvérisé et bien desséché

avant d'être employé. Le mélange coulé en plaques est livré au commerce.

Etudions maintenant quelques variétés de bitume.

Bitume de Seyssel. C'est le plus célèbre de tous. Il existe à Seyssel trois sortes de minerais : 1° le minerai sableux ; 2° le minerai calcaire très fusible ; 3° le minerai calcaire peu fusible. Lorsqu'on fait chauffer le minerai sableux dans de l'eau que l'on maintient en ébullition, le bitume fond, se détache des grains pierreux, vient nager à la surface du liquide ou bien s'appliquer aux parois du vase sous forme de grumeaux, ou d'un enduit transparent, d'un rouge brun. M. Berthier en a fait une étude complète.

L'alcool n'attaque que faiblement ce minerai en se colorant en jaune pâle ; le résidu ne change pas d'aspect, mais il paraît être devenu moins fusible.

L'éther dissout la matière bitumineuse presque en totalité et se colore en rouge brun très foncé : évaporé, il laisse pour résidu une matière bitumineuse noire et molle. L'essence de térébenthine le dissout complètement et laisse les grains pierreux absolument décolorés.

Par distillation, le minerai laisse dégager des huiles bitumineuses visqueuses et de couleur foncée, sans eau ; il s'agglomère légèrement et il devient d'un noir grisâtre. Un échantillon riche, traité de cette manière, a donné :

Huile bitumineuse..	8,6
Charbon..........	2,0
Grains quartzeux....	69,0
Grains calcaires.....	20,4
	100,0

Le minerai calcaire très fusible porte à Seyssel le nom d'asphalte. Il est compacte, d'un brun clair, tirant, çà et là, sur le noir, non feuilleté ni rubané. Il appartient à la formation oolitique. On peut le pulvériser et le tamiser, mais sa poussière, qui est de couleur café au lait, se pelotonne spontanément. L'essence de térébenthine et l'éther dissolvent complètement et immédiatement le bitume qu'il contient : ce bitume semble ne différer en rien de celui que renferme le minerai sableux.

Quand on grille le minerai, il se ramollit sensiblement, brunit, répand de la fumée et brûle avec une flamme vive ; en laissant un résidu tout à fait blanc.

Le troisième minerai de Seyssel se trouve auprès du village d'Arbagnoux ; il n'a donné lieu à aucune exploitation. C'est un calcaire compacte, rubané, par couches excessivement minces et parallèles. Son analyse donne :

Matière bitumineuse.	10,0
Argile............	2,0
Sulfate de chaux....	1,2
Carbonate de chaux.	86,8

Le bitume extrait par le moyen de l'acide muriatique, étant soumis à la distillation, fond à la chaleur sombre en un liquide noir visqueux, qui bout en se décomposant, et il s'en dégage une huile bitumineuse, épaisse, d'un rouge brun foncé, et qui répand une odeur à la fois bitumineuse et désagréable. Cette huile se dissout très facilement dans l'éther, l'essence de térébenthine, et même dans l'alcool. Il contient :

Matières bitumineuses.	70,0
Charbon	12,0
Argile..............	18,0

Le bitume d'Arbagnoux diffère de l'asphalte de Seyssel par son infusibilité à la température de l'ébullition de l'eau, et par son insolubilité dans l'éther et dans l'essence de térébenthine.

On trouve auprès de Belley un minerai de bitume tout-à fait semblable au précédent. Il y existe en quantité très considérable.

Bitume de Lobsann. On exploite à Lobsann un schiste bitumineux placé près d'une couche de lignite. On extrait le sable bituminifère par puits et galeries. On le fait bouillir avec de l'eau, le bitume surnage et le sable tombe au fond du vase. Mais le bitume n'entre pas en fusion et se détache mécaniquement du sable sous forme d'écume, que l'on réunit pour la fondre dans une chaudière spéciale. En décantant le bitume fondu, on obtient un résidu argileux propre à faire du gaz pour l'éclairage.

Le bitume purifié, on le fond et on y incorpore du calcaire bitumineux pulvérisé et séché. On en met une quantité suffisante pour faire pâte avec le bitume. On porte celle-ci sur des tables où se trouvent disposées des feuilles de papier étalées, sur lesquelles on a placé un cadre destiné à recevoir les plaques de mastic. On verse le mastic et on l'étale au

moyen d'un fer chaud. Les deux plaques qui sont obtenues dans le même cadre font le mètre carré. On les saupoudre de sable bitumineux.

On peut entasser ces plaques et les emballer en piles. On les emploie, la feuille de papier en dessous, et on rejoint les plaques au fer chaud avec le même mastic. Si on veut les changer de place, on recoupe les pièces et on les soude de nouveau.

Asphalte de Bechelbronn. On exploite à Bechelbronn un sable bitumineux placé entre deux couches d'argile. L'exploitation se fait par puits et galeries. Jeté dans des chaudières d'eau bouillante, le sable se précipite et l'asphalte surnage en écume, qu'on enlève avec une écumoire et qu'on met au repos dans des tonneaux. Il s'en sépare de l'eau et on décante.

Chauffé dans une chaudière conique, l'asphalte brut abandonne de l'eau qui s'évapore et du sable qui se dépose, mais il y a des boursoufflements tels par l'évaporation de cette eau, que si on ne brisait pas les écumes au moyen d'un tour placé sur la chaudière, l'opération serait impraticable.

L'asphalte ainsi obtenu est employé spécialement pour graisser les voitures, et il réussit parfaitement.

4040. *Asphalte artificiel.* Il se prépare, comme nous l'avons dit, au moyen du goudron provenant des fabriques de gaz. Il faut, avant tout, transformer ce goudron liquide en brai gras, et pour cela il est nécessaire de chasser les huiles essentielles qui le tiennent en dissolution; l'ébullition de la masse doit être prolongée, jusqu'à ce qu'un échantillon refroidi se prenne en consistance molle. L'évaporation du goudron peut très bien se faire à l'air libre; mais si l'on veut éviter l'odeur que développent les huiles essentielles et recueillir ces dernières qui ont une certaine valeur commerciale, il est nécessaire de faire l'opération en vases clos. Un appareil qui donne de très bons résultats consiste en une cucurbite en tôle, à fond bombé intérieurement, placée immédiatement au dessus d'un foyer; les produits de la combustion, après avoir frappé le fond de la cucurbite, circulent par des carneaux autour de celle-ci, se rendent ensuite sous une seconde chaudière, et commencent à chauffer le goudron qu'elle contient et qui doit ensuite passer dans la cucurbite. Cette dernière, remplie aux trois

quarts, contient 1,200 kilogrammes de goudron; elle doit être parfaitement enveloppée de maçonnerie; le chapiteau lui-même par lequel s'échappent les produits volatils doit être recouvert de corps mauvais conducteurs de la chaleur, tels que de la cendre par exemple. Sans ces précautions, les huiles essentielles qui ont une chaleur latente très faible se condenseraient et retomberaient indéfiniment dans la chaudière d'évaporation.

Pour recueillir les huiles on les fait passer dans un tube refroidi par un courant d'eau marchant en sens inverse des vapeurs; puis on les reçoit dans un vase clos. Un tube, partant de ce dernier, conduit les produits non condensés hors de l'atelier de distillation; cette précaution est nécessaire, si on veut éviter toutes les chances d'incendie; car ces huiles condensables ont toujours une certaine tension, et donnent par conséquent des vapeurs propres à se répandre dans l'atmosphère.

Lorsque le goudron est amené au point de se prendre en consistance molle par le refroidissement, on le soutire au moyen d'une large soupape, et on le reçoit dans une troisième chaudière hémisphérique en fonte.

Lorsqu'on veut préparer directement le mastic bitumineux au moyen de ce brai gras, on maintient celui-ci en fusion au moyen d'un foyer supplémentaire placé sous la chaudière en fonte, puis on ajoute de la craie en quantité suffisante. Cette craie doit être au préalable pulvérisée grossièrement, desséchée à 100° sur des plaques en fonte, puis passée sur un tamis en fil de fer.

En ajoutant la craie chaude au brai gras, le mélange se fait mieux et plus rapidement. Le mastic est d'autant plus solide qu'on met plus de craie; mais, d'un autre côté, il devient moins liant et plus cassant.

Pour mouler le mastic bitumineux et lui donner ainsi une forme commode, on recouvre une longue table avec des plaques en tôle. Un cadre entoure la table; on le subdivise en 8 ou 10 compartiments au moyen de règles d'une hauteur de 15 centimètres, que l'on introduit verticalement dans des rainures pratiquées à intervalles égaux sur les deux longs côtés du cadre. Les 8 ou 10 moules obtenus par cet assemblage sont enduits intérieurement avec une bouillie composée de 60 d'eau et 40 de craie, et qui empêche l'adhérence du mastic aux parois.

Le mastic obtenu par le procédé que nous venons de décrire revient à un prix peu élevé; voici, en effet, le compte de revient pour une fabrication de 1800 kilog.

2 tonneaux de goudron de 240 kilogrammes chacun, soit 480 kilogrammes perdent à la distillation 1/4 de leur poids, soit 96 kilogrammes d'huile essentielle et 24 kilogrammes d'eau; il reste donc 360 kilogrammes de brai gras.

360 kilogrammes, brai gras.............	40f.
Confect. du mastic, main-d'œuvre, 2 hommes	6
2 hectolitres de houille..................	8
Usure des ustensiles, frais généraux.......	2
Craie 1440 kilogrammes, séchage, jaunissage	31
1800 kilogrammes de mastic reviennent à..	87
100 kilogrammes reviennent donc à......	4,80

L'huile essentielle que l'on obtient de la distillation du goudron n'a pas encore beaucoup de débouchés; elle peut, jusqu'à un certain point, remplacer l'essence de térébenthine; on peut en faire usage pour préparer du noir de fumée d'une qualité supérieure.

On pourrait encore s'en servir pour donner au gaz d'éclairage produit par la houille un pouvoir éclairant plus considérable, il suffirait pour cela de faire passer le gaz sur une couche de ces huiles. On a même essayé avec quelque succès de brûler directement ces huiles dans des lampes particulières.

4041. L'emploi le plus avantageux du mastic naturel ou artificiel consiste à le faire servir à l'assainissement des lieux humides. Il est excellent pour préserver les habitations de l'humidité; dans ce cas, on doit l'employer en couches minces et recouvrir toute la superficie du sol; on peut également en mettre une couche sur les murs, lorsqu'ils sont élevés à 30 ou 40 centimètres du sol. On peut l'utiliser avantageusement pour mastiquer les fosses d'aisance, les bassins, les fontaines, les réservoirs d'eau, qu'il garantit de toute infiltration.

Les terrasses sont rendues imperméables au moyen d'une couche d'asphalte, et dans ce cas il remplace avec une grande économie les lames de plomb.

Tout le monde connaît l'emploi que l'on en a fait pour l'établissement des trottoirs.

Une industrie plus nouvelle consiste à préparer les conduites d'eau, et même de gaz, des plus grandes dimensions, au moyen de tubes en tôle ou en verre assez minces, recouverts extérieurement d'une couche de mastic bitumineux de 3 à 4 centimètres d'épaisseur.

Ces conduites économiques, faciles à placer, paraissent propres à donner des résultats très avantageux. M. Chameroi, qui a imaginé et employé à Paris les conduites en tôle bitumée, n'y a reconnu jusqu'ici aucun défaut essentiel. Les conduites en verre bitumé, récemment proposées par M. Hutter, et fabriquées dans les verreries de Rive de Gier, promettent les meilleurs résultats.

Enfin, on comprend que le mastic bitumineux peut recevoir une foule d'emplois analogues à ceux que nous venons d'indiquer.

Le goudron peut servir directement, et sans être transformé en mastic bitumineux, à plusieurs usages assez importants. On commence à l'employer pour imprégner des pavés en grès, des briques et d'autres matériaux de construction; il fait participer ces différents objets des qualités qui lui sont propres. Il suffit, pour cet emploi, de chauffer le goudron à 150 degrés, et d'y plonger des pavés de grès ou d'autres matériaux peu agrégés, pendant deux ou trois heures.

Des briques de très mauvaise qualité deviennent excellentes pour diverses constructions, après avoir été ainsi imprégnées de goudron.

Enfin, le goudron peut très bien servir encore de combustible, et on l'emploie à cet usage dans plusieurs fabriques de gaz. L'expérience a démontré que 120 kilogrammes de goudron remplaceraient, pour le chauffage des cornues de distillation, 4 hectolitres de coke, ou un peu plus de 200 kilogrammes.

Il est évident, d'après cela, qu'il y aura avantage à employer le goudron toutes les fois qu'il n'aura pas un prix plus élevé que celui qu'il possède aujourd'hui, c'est à dire 5, 6 et même 8 francs.

4042. Les bitumes naturels, si abondamment répandus à la surface du globe, et dont les usages s'étendent chaque jour, ont été cependant peu examinés au point de vue chimique. Les recherches de MM. Boussingault et Ebelmen ont jeté quelque jour sur leur composition; elles feront

disparaître la confusion dans laquelle sont tombés les minéralogistes qui ont essayé de les classer.

Les bitumes glutineux présentent des différences notables dans leur consistance, selon les localités. Ceux de Lobsann, de Seyssel, sont tenaces à la température ordinaire; dans un temps froid ils deviennent solides. Ces bitumes sont propres au goudronnage, mais leur emploi spécial réside dans la fabrication du mastic bitumineux. Les gisements de Payta, ceux de la Magdalena et de l'île de la Trinité fournissent des bitumes qui peuvent se rapporter à la même variété.

On ne connaît aucun gisement important d'asphalte en Europe. L'asphalte que l'on voit dans les collections provient de la mer Morte ou lac Asphaltite.

Une des mines d'asphalte les plus abondantes est celle de Coxitambo près de Cuença, au Pérou.

Le naphte et le pétrole coulant se rencontrent en abondance dans les terrains sablonneux de l'Asie, terrains qui appartiennent probablement à une formation nouvelle.

Nous rangeons, comme on voit, sous le nom de bitume les produits visqueux; sous le nom d'asphalte les produits liquides, mais épais; et sous le nom de pétrole les huiles volatiles proprement dites.

Le bitume de Bechelbronn, qui a été examiné par M. Boussingault, est visqueux, d'un brun très foncé, ses usages lui ont fait donner le nom de graisse minérale, *stein oel*, graisse de Strasbourg. En effet, cette matière est substituée avec avantage aux graisses d'origine organique, pour atténuer le frottement dans les machines; et elle est employée avec succès pour graisser les essieux des voitures.

L'alcool à 40° le dissout partiellement à chaud; il prend une teinte jaune et laisse un résidu plus consistant. L'éther sulfurique dissout très aisément le bitume.

4043. Soumis dans une cornue à une température de 100°, le bitume de Bechelbronn ne donne aucun produit; il ne renferme pas de naphte.

En élevant au moyen d'un bain d'huile la température à 230°, il passe un liquide huileux, mais en petite quantité et très lentement.

Cette matière huileuse, volatile, constitue le principe liquide des bitumes glutineux, et comme elle forme la

partie essentielle du pétrole, M. Boussingault lui a donné le nom de pétrolène. Pour l'obtenir, on distille avec de l'eau du bitume de Bechelbronn ; le pétrolène obtenu est très fluide, mais coloré en brun par quelques traces de bitume entraîné par l'ébullition de l'eau. On rectifie cette huile après l'avoir desséchée sur du chlorure de calcium.

Le pétrolène est d'un jaune pâle ; sa saveur est peu marquée ; son odeur rappelle celle du bitume. A la température de 21°, sa densité est de 0,891. A 12° au dessous de zéro, il ne perd pas sa fluidité. Il tache le papier à la manière des huiles essentielles ; il brûle en répandant une fumée épaisse. Le pétrolène bout à 280°, l'alcool le dissout en petite quantité ; il est beaucoup plus soluble dans l'éther. Ce composé renferme, d'après M. Boussingault :

Carbone...........	88
Hydrogène.........	12

La densité de sa vapeur, déterminée par expérience, a été trouvée égale à 9,415 ; ainsi le pétrolène est isomérique avec les huiles essentielles de térébenthine et de citron. La densité de sa vapeur conduit à admettre pour son équivalent : C^{80} H^{64} qui donne.

C^{80}......	3060,8	88,5
H^{64}......	400,0	11,5
	3460,8	100,0

Après le traitement alcoolique, le bitume de Bechelbronn devient très consistant ; l'alcool se charge de pétrolène qu'il est facile d'obtenir en soumettant la teinture alcoolique à la distillation. Mais, par l'action de l'alcool, il est impossible d'enlever au bitume tout le pétrolène ; à mesure que le bitume perd sa fluidité, l'action dissolvante de l'alcool diminue. La distillation du bitume à une chaleur constante et suffisamment élevée ne donne pas un résultat plus satisfaisant. Le meilleur moyen qu'on puisse employer pour débarrasser le bitume de son principe volatil consiste à l'exposer à une température de 250° environ, dans une étuve à huile, jusqu'à ce que son poids ne change plus.

Le principe solide du bitume que l'on obtient par cette méthode est noir, très brillant ; sa cassure est conchoïde, il pèse plus que l'eau. Vers 300°, il devient mou et élasti-

que; il entre en décomposition avant de fondre; il brûle à la manière des résines, en laissant un coke très abondant. Lorsque le principe fixe a été extrait d'un bitume préalablement purifié par l'éther, il ne laisse pas de résidu après sa combustion. Comme ce corps possède tous les caractères de l'asphalte, qu'il forme d'ailleurs la partie essentielle de ce minéral, M. Boussingault le nomme asphaltène. Ce composé fournit à l'analyse :

Carbone...............	75,0
Hydrogène............	9,9
Oxygène.............	15,1

Nombres qui conduisent à la formule $C^{80} H^{64} O^{6}$; ce qui semble indiquer que l'asphaltène est le résultat de l'oxydation du pétrolène.

4044. Je vais faire connaître maintenant les résultats de quelques analyses de bitume donnés par M. Boussingault.

Bitume visqueux de Bechelbronn (Bas-Rhin). En soumettant ce bitume à une distillation ménagée au bain d'huile chauffé à 230°, on obtient une huile jaune qui présente toutes les propriétés du pétrolène, et qui contient :

Carbone...............	88,3
Hydrogène............	12,5

Bitume vierge de Bechelbronn. Ce bitume surgit à la surface d'une prairie dans le voisinage de la fabrique; son odeur est aromatique; il est brun, sa consistance est beaucoup moins forte que celle du bitume provenant du traitement du sable; le bitume analysé est très pur; après sa combustion, il ne laisse pas de résidu. L'analyse donne :

Carbone.......	88,3
Hydrogène.....	11,1
Azote.........	1,1

Bitume liquide, huile de pétrole des environs de Hatten (Bas-Rhin). Cette huile ne paraît pas former un gisement bitumineux important; elle est montée au jour à la suite de quelques coups de sonde donnés dans le terrain tertiaire; l'huile de pétrole de Hatten est très fluide, d'un brun assez foncé; son odeur est agréable et rappelle celle

du pétrolène. Elle brûle sans laisser de résidu. L'analyse donne :

Carbone........	88,7
Hydrogène.....	12,6
Azote..........	0,4

Asphalte solide de Coxitambo, près de Cuença, au Pérou. Il renferme, d'après M. Boussingault :

Carbone...............	88,7
Hydrogène.............	9,7
Oxygène et azote.......	1,6

Bitume de Bastennes. On l'ajoute à Paris dans la proportion de 8 à 10 pour cent au bitume Seyssel. Ce minerai ressemble beaucoup au grès de Seyssel, mais il est beaucoup plus riche; il est compacte, d'un noir brun mat, homogène en apparence, mais en réalité très sablonneux. Il est solide, mais cependant sensiblement mou, et il n'est pas possible de le pulvériser. Quand on le fait digérer dans l'eau bouillante, la matière bitumineuse qu'il contient s'en sépare peu à peu.

L'éther et l'essence de térébenthine séparent à peu près complètement le bitume de ce minerai en le dissolvant, mais l'alcool ne l'attaque pas à froid et n'en dissout qu'une très petite quantité à la chaleur de l'ébullition. L'analyse par la distillation donne :

Matières huileuses	20,0	bitume....	23,7
Charbon.......	3,7		
Sable quartzeux fin, mêlé d'argile....			76,3

Bitume de Cuba. Il s'importe actuellement en Europe, sous le nom d'asphalte du Mexique ou de Chapopote, un bitume solide qui vient en réalité des environs de la Havane, dans l'île de Cuba, où il existe en abondance.

Il est solide, très cassant, à large cassure conchoïde et d'un très beau noir, mais sa poussière tire sur le brun; il exhale une odeur très forte, mais qui n'est pas désagréable. On y distingue, çà et là, des grains de sable quartzeux et des brins de bois ou de paille. Sa densité diffère peu de celle de l'eau, certains morceaux nagent sur ce liquide et d'autres tombent au fond.

Il se ramollit à une température très peu élevée et il fond complètement dans l'eau bouillante, en un liquide

épais qui vient nager à la surface, sous forme de peau. Il est absolument inattaquable par les acides et par les alcalis. L'alcool en dissout une très petite partie et devient ensuite laiteux par l'addition de l'eau. L'éther et l'essence de térébenthine lui font perdre la moitié de son poids et laissent pour résidu une substance grenue, noire. Cette matière est encore fusible, mais non plus à 100°. Les liqueurs éthérées sont d'un rouge foncé et laissent par évaporation une matière bitumineuse de même couleur transparente et molle.

Par calcination en vase clos, il se décompose, en se boursoufflant beaucoup, et il laisse 0,10 d'un coke très brillant et extrêmement léger. Les huiles qui s'en dégagent sont brunes et visqueuses.

Bitume de Pont-de-Château (*Auvergne*). M. Ebelmen a examiné ce bitume, qui est très riche et dont le gisement n'est pas bien connu. Il est solide à la température ordinaire, mais il se ramollit déja dans la main, et fond complètement à une température très peu élevée. Sa cassure est conchoïde et d'un beau noir. On peut le pulvériser grossièrement, mais il n'est pas possible de le porphyriser, et sa poussière, qui est d'un brun noir, s'agglomère spontanément. Sa densité est égale à 1,068, à la température de 12°. Il se dissout en partie dans l'éther et presque complètement dans l'essence de térébenthine. Jeté sur un feu bien allumé, il brûle en pétillant et en lançant des étincelles de tous côtés. Chauffé avec précaution dans un tube à une température de 110° à 120°, il se boursouffle beaucoup et laisse dégager de l'eau qui conserve, quoiqu'à un faible degré, l'odeur propre au bitume lui-même. C'est ce dégagement qui le fait décrépiter par une chaleur brusque. Il renferme :

	Brut.		Purifié.
Carbone.........	76,13		77,5
Hydrogène.......	9,41		9,6
Oxygène et azote...	12,66	azote	12,4
Cendres.........	1,80	oxygène	0,5
	100,00		100,0

Bitume des Abruzzes. Ce bitume provient des environs de Naples. Il est solide, très fragile, à cassure conchoïde et luisante comme celle du jayet. Sa poussière est d'un

brun presque noir. Il possède une odeur assez analogue à celle du bitume de Pont-de-Château, mais elle est beaucoup plus faible. L'éther l'attaque à peine, mais il se dissout en grande partie dans l'essence de térébenthine. Sa densité est égale à 1,175 à 15°. Il commence à se ramollir à 100°, et fond complètement vers 140°, sans perdre d'eau. D'après M. Ebelmen, ce bitume contient :

	Brut.	Pur.
Carbone	77,64	81,8
Hydrogène	7,86	8,3
Azote	1,02	1,0
Oxygène	8,35	8,8
Cendres	5,13	0,0
	100,00	100,0

Bitume du Monastier (*Haute-Loire*). On a découvert dans ces dernières années, auprès du Monastier, dans le département de la Haute-Loire, trois gîtes de minerais de bitume, qui ne se ramollissent aucunement dans l'eau bouillante; une longue ébullition dans ce liquide n'en sépare pas la plus petite trace de bitume.

Ils brûlent avec une flamme vive, sans se ramollir ni s'agglutiner, et laissent un sable de couleur café.

L'éther et l'essence de térébenthine attaquent promptement ces minerais, mais incomplètement. Les liqueurs sont d'un rouge brun foncé. L'alcool ordinaire enlève aux minerais du Monastier une proportion un peu plus grande de bitume que l'éther et l'essence de térébenthine.

Par distillation, il se dégage de ces minerais des huiles et beaucoup d'eau. Leur analyse donne :

Huile bitumineuse	7,00
Charbon	3,50
Eau	4,50
Gaz et vapeurs	4,00
Quartz et mica	60,00
Argile ferrugineuse	21,00
	100,00

Schiste bitumineux, huile de schiste, gaz de schiste.

4045. Nous avons déjà fixé l'attention sur les schistes bitumineux à l'occasion de la préparation du charbon

décolorant que M. Bergounhioux a retiré des schistes de Menat. Depuis lors, ces schistes ont reçu de nouvelles applications par les soins de M. Selligue, et on prendra une idée juste de leurs propriétés d'après l'analyse suivante du schiste de Vouvant, dans la Vendée.

Ce schiste s'embrase avec facilité et brûle avec une flamme longue et fuligineuse. Par la calcination, il ne se déforme pas et donne une espèce de coke très poreux, qui décolore le sirop, mais bien moins énergiquement que le noir d'os.

A la distillation, il abandonne d'abord de l'eau hygrométrique, et il donne ensuite des huiles presque incolores et très fluides au commencement, mais qui passent de plus en plus visqueuses et colorées. Il se dégage en même temps de l'eau et des gaz combustibles.

L'analyse de ce schiste donne :

Cendres	61,6
Charbon	7,7
Matières volatiles au dessus du rouge sombre	3,2
Huile	14,5
Eau	3,2
Gaz par différence	9,8
	100,0

L'huile brute est brune par réfraction et d'un vert d'olive par réflection. Elle se fige au dessous de 10°; à 0°, elle prend une consistance butyreuse. En se figeant, elle laisse cristalliser d'abondantes paillettes de paraffine. Cette huile a une forte odeur empyreumatique; elle brûle avec une fumée abondante. Sa densité est de 0,870. Elle présente tous les caractères de l'huile que l'on extrait en grand des schistes bitumineux des environs d'Autun.

L'huile brute, soumise à la distillation, donne des produits bouillants à des températures très diverses; en multipliant les fractionnements, on peut obtenir des huiles en nombre presque indéfini, sans rencontrer un produit bien caractérisé, passant tout entier à la distillation à un degré fixe du thermomètre; en outre, parmi les produits partiels ainsi obtenus, il n'y en a aucun qui paraisse l'emporter en quantité sur les autres, et qui fasse prévoir la con-

centration autour d'un point bien déterminé d'une huile de nature et de propriétés bien tranchées. On peut néanmoins, par deux ou trois distillations successives, isoler deux groupes de produits :

1° Des huiles volatiles ou essentielles ;

2° Des huiles fixes.

Les premières sont d'un jaune paille assez faible ; elles ont une odeur empyreumatique très forte et irritante ; versées sur la main, elles se réduisent rapidement en vapeurs, en produisant une sensation de froid marquée. Les plus volatiles entrent en ébullition entre 40° et 50° ; après plusieurs distillations, on les obtient entièrement incolores ; les moins volatiles entrent en ébullition vers 200°. La séparation entre les huiles volatiles et les huiles fixes a lieu de 210 à 230°.

Les huiles volatiles qui entrent en ébullition vers 60° ont une tension de vapeur de 200 millimètres ; les huiles fixes qui bouillent entre 258° et 260° n'ont plus qu'une tension de vapeur de deux millimètres.

Les huiles fixes comprennent toutes celles dont le point d'ébullition est au dessus de 220°. Elles sont d'un beau vert olive, jusque vers 250° ; au delà elles sont brunes. Elles n'ont qu'une faible odeur empyreumatique ; elles sont grasses au toucher. Jusqu'à 360° à 400, les huiles fixes obtenues ne se figent pas à la température ordinaire, mais au delà elles se prennent en masse par le refroidissement ; elles doivent cette propriété *à la paraffine*, qui cristallise en grandes lames dans la masse et que l'on peut séparer en partie par une simple filtration. La paraffine forme tout au plus 2 à 3 pour 100 du poids de l'huile brute.

A la fin de l'opération, si la distillation n'est pas poussée jusqu'à sec, il reste un goudron noir, visqueux ; dans le cas contraire, le goudron se décompose en donnant de l'eau, des huiles, et à la fin une matière brune, très visqueuse et qui s'étire en longs fils ; il reste dans la cornue un coke très boursoufflé. On obtient environ 40 pour 100 d'huile volatile, et 50 pour 100 d'huile fixe. Ces différents produits fractionnés deviendront sans doute par la suite l'objet d'applications importantes ; parmi elles, il faut remarquer l'emploi des huiles fixes pour l'éclairage direct. Les huiles fixes préparées avec le schiste de Faymoreau, après trois distillations successives de l'huile brute, peuvent être em-

ployées seules dans la lampe Carcel, et brûlent sans odeur ni fumée, en donnant une vive lumière semblable à celle d'un bec de gaz.

4046. On doit à M. Selligue tout ce qui se rattache à l'emploi de ces schistes bitumineux, qui jusqu'à ce jour ne servaient à peu près à rien. Il commence par distiller ces schistes de manière à en retirer des produits plus ou moins liquides, qu'il fait servir à la préparation d'un gaz d'éclairage particulier, et à quelques autres usages plus restreints. Cette nouvelle industrie restera acquise à la France, et prendra de plus grands développements; en effet, les produits liquides que l'on retire de la distillation des schistes peuvent s'appliquer à une foule d'usages, indépendants de l'éclairage au gaz. On en tirera parti dans l'éclairage direct, tel qu'on le pratique aujourd'hui avec le mélange d'alcool et d'essence de térébenthine. D'ailleurs, les besoins de l'industrie, toujours nouveaux, pourront un jour offrir à ces produits d'assez grands débouchés pour en entretenir la production sur une grande échelle.

Aujourd'hui, l'industrie créée par M. Selligue donne lieu à deux opérations distinctes.

1° A la distillation des schistes, opération qui se fait sur le carreau de la mine, afin d'éviter les frais de transport des produits inutiles.

2° A la préparation d'un gaz particulier servant à l'éclairage, comme celui de la houille; ce gaz emploie aujourd'hui une grande partie de l'huile obtenue dans la distillation des schistes bitumineux.

4047. *De la distillation des schistes.* La distillation des schistes se fait dans des cornues en fonte, cylindriques, et disposées verticalement. Chaque fourneau contient six cylindres d'une contenance de un mètre cube, et il est tellement construit que les schistes peuvent être amenés, au moyen de tombereaux, à la partie supérieure des cylindres et qu'ils peuvent être enlevés à la fin de l'opération par un chariot en fer qui les reçoit à leur sortie par la partie inférieure des cornues. Au reste, les planches et les légendes qui les concernent donnent tous les détails nécessaires sur ces appareils de distillation. On verra que le chauffage de ces cornues présente quelques dispositions particulières qui permettent d'utiliser au mieux le combustible consommé. Ainsi, le foyer est à flamme renversée,

et on a réuni dans chaque fourneau deux systèmes, chacun de trois cornues, chauffés par des foyers différents, et disposés de telle manière que les produits de la combustion se réunissent au moment où ils ont perdu une partie de leur haute température. A ce moment seulement, ils se dirigent de bas en haut, et se rendent dans la cheminée, après avoir léché la seconde moitié des six cornues.

Les produits de la distillation se dégagent par la partie supérieure des cornues, et ils vont se condenser dans un tube réfrigérant. Comme nous l'avons dit, la charge se fait par l'ouverture supérieure de la cornue, et on enlève les résidus par la partie inférieure.

Quand la distillation est arrivée au quart, on ramène les gaz non condensables sous les grilles des foyers, et on obtient ainsi une notable économie de combustible. On en jugera, en disant que cette quantité de gaz s'élève, à chaque opération faite dans six cornues, à 290,000 litres. Les produits bitumineux, obtenus comme nous venons de le dire, peuvent servir directement, et presque en totalité à la préparation du gaz. Chaque mètre cube de schiste pèse de 600 à 650 kilogrammes, et il peut donner 40 kilogrammes de bitume. Or, comme on peut distiller dans chaque cornue un mètre cube de schiste à chaque opération, il s'ensuit qu'un fourneau de six cylindres peut fournir 240 kilogrammes de bitume par opération.

Quand on sépare les différentes substances qui composent le produit d'une opération, on en retire par 1,000 kil. de bitume brut :

a. 365 kilogrammes de bitume liquide très léger, d'une densité qui varie entre 0,760 à 0,810. Ce bitume dissout les goudrons, les résines, etc.; il est donc susceptible de nombreuses applications. En outre, on peut l'employer à la fabrication du gaz, et, dans ce cas, il en donne par kilogramme 700 litres de plus que le bitume brut.

b. 258 kilogrammes d'une huile minérale pouvant servir à l'éclairage à la lampe.

c. 141 kilogrammes d'une matière grasse qui se subdivise elle-même en trois matières, savoir :

Paraffine................	12 p. 0/0
Huile dans laquelle se trouve la paraffine............	60 p. 0/0 environ.
Graisse.................	25 à 28 p. 0/0.

L'huile paraît devoir produire les mêmes effets que celle de pied de bœuf. La graisse peut être employée avec avantage pour lubrifier les machines.

d. Enfin, 173 kilogrammes de goudrons ou brais.

Ces différentes substances se séparent par des procédés plus ou moins compliqués qu'il serait trop long de décrire ici, et qui, nous n'en doutons pas, pourront s'améliorer par une longue pratique.

D'après ce que nous avons dit, on voit donc que les différents produits que l'on peut retirer des schistes bitumineux peuvent recevoir les applications suivantes :

1° Préparation du gaz d'éclairage.

2° Dissolution de certaines substances insolubles dans l'eau, telles que goudrons, résines, gommes, etc.; il est probable qu'on pourrait appliquer le bitume léger à la préparation de certains vernis, comme dissolvant.

3° Eclairage direct au moyen de lampes, etc.

4° Graissage des machines.

Enfin, les goudrons et les brais peuvent recevoir les applications qu'on leur connaît déjà.

4048. *Gaz de schiste.* M. Selligue emploie la plus grande partie des bitumes liquides provenant de la distillation des schistes à la préparation d'un gaz particulier; les graines, les résines, les bitumes, en un mot les carbures d'hydrogène volatils ou non, pourraient également servir à préparer ce gaz.

Au lieu d'employer l'huile de schiste seule, pour la préparation de son gaz, M. Selligue a eu l'idée de tirer parti de tout le carbone qu'elle abandonnerait pendant sa transformation. A cet effet, il décompose de l'eau, à une haute température, au moyen du charbon, et il met les produits de cette décomposition en présence de l'huile de schiste, exposée à une température rouge cerise. Cette manière d'opérer offre deux avantages : les appareils ne sont pas obstrués par des dépôts de charbon, et on produit pour une quantité donnée d'huile beaucoup plus de gaz que si l'on employait cette dernière seule.

Voici, au reste, comment se passe cette opération : chaque appareil de production se compose de trois cylindres ou cornues, dépendant les uns des autres, et communiquant entre eux, soit par la partie supérieure, soit par la partie inférieure.

Pour économiser le combustible, M. Selligue place, dans chaque fourneau, deux séries de cornues chauffées par des foyers différents.

Les trois cylindres sont continuellement maintenus à la température rouge cerise.

Deux de ces cylindres sont remplis de charbon ; le troisième, qui est le dernier de la série, contient une chaîne qui remplit les deux tiers de sa capacité, et qui est destinée à augmenter les surfaces chauffées de ce dernier cylindre.

Les deux cylindres, remplis de charbon, sont destinés à décomposer l'eau ; celle-ci arrive en vapeur dans la première cornue ; au contact du charbon, il se forme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène ; un peu d'eau échappe à la décomposition. Le second cylindre, placé au centre de la série, est celui dont la température est la plus élevée et la plus égale ; il sert à terminer la décomposition de l'eau, et surtout à transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone.

L'hydrogène et l'oxyde de carbone passent à une haute température dans le troisième cylindre. C'est dans ce troisième cylindre que l'on fait arriver l'huile de schiste ou toute autre matière analogue, en un filet continu et dans la proportion de 4 à 5 litres à l'heure, pour produire 8,750 à 10,500 litres de gaz, pendant cet espace de temps. Cette huile de schiste entre de suite en vapeur, et se trouve en contact avec les parois du cylindre et les mailles des chaînes à la température rouge cerise, en présence du gaz hydrogène et de l'oxyde de carbone.

A la faveur de ces diverses circonstances, l'huile se décompose, et on obtient, pour résultat définitif, des hydrogènes carbonés et de l'oxyde de carbone.

Une chose digne de remarque, c'est que ces huiles de schistes, qui seules déposeraient une grande quantité de carbone, n'en laissent pas déposer par le procédé de M. Selligue. Ce n'est qu'à la longue qu'il se forme sur les chaînes une légère couche de charbon extrêmement dure.

Le gaz produit sort par la partie inférieure de la dernière cornue, se rend dans le barillet, et va se refroidir dans un condensateur, qui retient l'huile et l'eau non décomposées ; il se rend ensuite dans le gazomètre, sans qu'il soit nécessaire de le purifier.

Un grand fourneau, tel que celui que nous venons de décrire, renferme 2 appareils, soit 6 cornues; la capacité totale de ces six cylindres est de six mètres cubes. Il peut produire en vingt-quatre heures 2,450,000 litres à 2,800,000 litres de gaz, soit à peu près 400 à 500 litres par vingt-quatre heures par litre de capacité des cornues.

Pour produire ces 2,450,000 à 2,800,000 litres, on emploie :

Combustible	16 hect. de houille
Charbon pour décomp. l'eau.	400 kil.
Matières huileuses.........	1251 kil.

Nous ne dirons rien ici du prix de revient du gaz Selligue, ni des chances plus ou moins grandes qu'il présente, comparé au gaz de la houille; ces données ne peuvent se juger que par une longue expérience. Cependant, le gaz de la houille revient à des prix si bas, le coke que l'on en obtient pour résidu a dans l'avenir des débouchés si assurés, que nous ne pensons pas qu'il soit possible de faire un gaz éclairant à meilleur marché.

Cela n'empêche pas que dans des circonstances particulières le gaz Selligue ne puisse présenter de grands avantages. Il est privé de ces gaz infects qui rendent le gaz de houille mal épuré, si repoussant; mais d'un autre côté, il contient de l'oxyde de carbone, gaz qui a été reconnu fort délétère par les dernières expériences de M. Leblanc. Le mode de fabrication explique parfaitement la présence de ce gaz.

Bitume élastique.

4049. M. Johnston a examiné trois variétés du bitume élastique du Derbyshire. La première était tendre, élastique, adhérente aux doigts, cédant à une légère pression, de couleur brune, et douée d'une odeur particulière. A la chaleur de 100°, elle perd de son poids, et laisse dégager une matière volatile. L'analyse de cette matière bitumineuse donne :

Carbone................	85,5
Hydrogène..............	13,3
	98,8

La seconde variété ressemblait entièrement au caoutchouc. Bouillie avec de l'eau, elle prenait une couleur plus pâle ; mais en se séchant elle brunissait de nouveau. Pendant l'ébullition, une partie plus volatile se séparait et venait nager à la surface de l'eau : après le refroidissement, cette substance prenait un aspect blanc ou légèrement brunâtre.

Cette seconde variété de bitume, tenue à plusieurs reprises en ébullition dans l'alcool et l'éther, perd 18 p. 100 de son poids, et le résidu est composé de :

Carbone.	83,7
Hydrogène.	12,5
	96,2

La troisième variété était fragile, à cassure conchoïde éclatante ; elle contenait :

Carbone.	86,2
Hydrogène.	12,4
	98,6

Ces diverses analyses prouvent que les bitumes élastiques se rapprochent beaucoup par leur composition de l'*hatchettine* et de l'*ozockerite.*

Schererite.

4050. Cette matière est renfermée dans une couche tertiaire de charbon fossile et exclusivement dans les troncs de pins, que l'on y trouve en grande quantité. Elle se présente, sous la forme d'une efflorescence d'un blanc grisâtre, douée de l'éclat gras, lamelleuse et très tendre. Elle fond à 114°, et devient huileuse en répandant des vapeurs blanches, qui se condensent sous forme laineuse sur les corps froids. A 200°, elle bout, devient brune, et se décompose en laissant dégager une huile incolore, puis des huiles de plus en plus brunes ; on obtient, enfin, du charbon pour résidu. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther ; les huiles grasses et l'alcool la dissolvent plus facilement à chaud qu'à froid, et l'abandonnent par le refroidissement sous la forme de lames d'un éclat gras. La potasse ne la dissout pas ; l'acide sulfurique et l'acide nitrique la dissolvent à chaud sans la décomposer ; elle brûle avec une flamme

fuligineuse et en répandant une odeur empyreumatique désagréable. Elle renferme d'après M. Krauss :

Carbone...............	92,5
Hydrogène.............	7,5
	100,0

On voit, d'après cela, que c'est un hydrogène carboné isomère avec la benzine.

Ozockerite.

4051. De la montagne de Zictuika en Moravie. Cette substance présente une structure foliacée et une cassure conchoïde à éclat nacré ; sa couleur est d'un brun jaunâtre ; sa consistance est un peu plus grande que celle de la cire ; elle possède une odeur analogue à celle du pétrole. L'ozockerite brûle avec une flamme peu fuligineuse ; elle est très peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants ; mais elle est au contraire très soluble dans le naphte, l'huile de térébenthine et les huiles grasses. Les alcalis sont sans action sur elle ; l'acide nitrique l'attaque faiblement ; l'acide sulfurique l'attaque à chaud avec dégagement d'acide sulfureux ; la matière se charbonne, et il se forme un produit que l'éther bouillant dissout, et qui se sépare de la liqueur par refroidissement sous la forme de flocons blancs.

La densité de l'ozokerite est de 0,946 à + 20°. Elle fond à 84°, et bout vers 300°. Les différents échantillons d'ozockerite ne présentent pas tous des propriétés identiques.

Elle renferme :

Carbone...............	86,1
Hydrogène.............	13,9

ce qui en fait un isomère du gaz oléfiant.

L'alcool peut séparer de cette matière plusieurs substances qui possèdent la même composition qu'elle ; c'est donc un mélange de différents principes isomériques en proportion variable.

M. Malaguti, qui s'est spécialement occupé de l'examen de cette matière, a vu que par la distillation on en obtient :

Fluides élastiques.........	10,34
Matière huileuse...........	74,01
Matière solide cristalline....	12,55
Résidu charbonneux.......	3,10
	100,00

La matière cristalline purifiée par expression et à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'éther possède la composition de la paraffine, et semble s'en rapprocher par ses propriétés. Quant à la matière huileuse, elle ressemble beaucoup à l'huile fournie par la distillation des schistes, et contient encore une quantité très notable de paraffine.

Hatchettine.

4052. Ce minéral se présente sous la forme de lames minces, transparentes, jaunâtres, nacrées, ayant la mollesse de la cire ; il n'a pas d'odeur à froid, mais quand on le chauffe, il exhale l'odeur de la graisse; sa pesanteur spécifique est de 0,906. Il fond à 46°. En le chauffant avec précaution, on peut le distiller sans le décomposer. Au contact de l'air, il s'altère peu à peu, et devient opaque et noir à la surface.

L'alcool et l'éther le dissolvent, mais beaucoup mieux à chaud qu'à froid ; les liqueurs saturées à chaud le laissent déposer en grande partie par le refroidissement, sous forme de lames cristallines nacrées. L'acide sulfurique bouillant l'attaque et le décompose, mais l'acide nitrique ne paraît pas l'altérer.

L'hatchettine renferme comme le gaz oléfiant un atome de carbone pour un atome d'hydrogène, car elle donne à l'analyse d'après Johnston :

Carbone.............	85,9
Hydrogène...........	14,6
	100,5

Elle diffère de la paraffine par sa tendance à cristalliser, et par la manière dont elle se comporte avec l'acide sulfurique.

Middlestonite.

4053. Le middlestonite est une substance de nature organique que l'on trouve aux mines de houille de Middleston, près Leeds. Elle est quelquefois en petites masses arrondies de la grosseur d'un pois, mais le plus souvent elle se présente en feuilles très minces disséminées irrigulièrement dans les couches de houille.

Elle est dure, fragile, translucide, rougeâtre par réflection et d'un brun clair par réfraction. Sa pesanteur

spécifique est de 1,6. Elle a l'éclat résineux, et elle n'a ni odeur, ni saveur. Elle noircit par une longue exposition à l'air. Elle ne s'altère pas à 205°; au rouge, elle brûle comme de la résine, et laisse un coke très boursoufflé.

Elle se dissout en petite quantité dans l'alcool, l'éther, et l'essence de térébenthine. L'acide nitrique la dissout avec dégagement de gaz nitreux; la liqueur est brune et laisse déposer une matière de même couleur. L'acide sulfurique concentré la dissout également, même à froid, avec dégagement de gaz acide sulfureux. Elle est composée, d'après M. Johnston, de :

Carbone	86,4
Hydrogène	8,0
Oxygène	5,6
	100,0

CHAPITRE XII.

DU CAOUTCHOUC ET DE SES APPLICATIONS.

4054. Le caoutchouc, qu'on désigne aussi sous le nom de gomme élastique, se rencontre dans plusieurs végétaux sous la forme d'un suc lactescent, d'une odeur fade. On l'extrait principalement de l'*hævea guianensis* et du *jatropha elastica*, qui croissent dans l'Amérique méridionale. On pratique au tronc de ces arbres une incision transversale, et l'on recueille le suc laiteux qui s'écoule. Plusieurs autres végétaux donnent un suc analogue; ce sont particulièrement les *Castilleja elastica*, *Cecropia peltata*, *Hippomane biglandulosa*, *Ficus religiosa et indica*, *Artocarpus integrifolia*, *Urceolaria elastica*. Il paraît que le suc laiteux du pavot et de la laitue contient aussi du caoutchouc.

Cette matière n'est connue en Europe que depuis un siècle à peine. C'est La Condamine qui a donné la première description de ce corps, dans un travail publié en 1751. Macquer, Achard, Fourcroy, Fabroni, Grossart, Howison, Roxburg, ont ensuite décrit ses usages et ses principales propriétés. Mais on doit à M. Faraday les recherches les plus étendues et les plus récentes sur ce corps.

Le suc qui fournit le caoutchouc contient, suivant ce célèbre chimiste :

Caoutchouc	31,70
Albumine végétale	1,90
Cire	traces.
Substance azotée amère, soluble dans l'eau et l'alcool	7,13
Substance soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool	2,90
Eau contenant un peu d'acide libre	56,37
	100,00

D'après les expériences de MM. Faraday et Ure, le caoutchouc appartient à la classe des composés formés de carbone et d'hydrogène seulement. M. Faraday l'a trouvé formé de

Carbone	87,2
Hydrogène	12,8
	100,0

Ce qui conduit vers la formule $C^8 H^7$, ou plutôt à un de ses multiples, ce qui donnerait :

C^8	300,00	87,5
H^7	43,75	12,5
	343,75	100,0

4055. Le caoutchouc du commerce est ordinairement sous la forme de poires lisses ou tatouées de divers dessins, et généralement de couleur brune. Pour obtenir ces poires, on forme des moules piriformes en terre, et après avoir appliqué une première couche de suc sur le moule desséché, on la fait sécher en l'exposant à la fumée qui noircit le caoutchouc ; on applique ensuite une seconde couche de suc, une troisième, et ainsi de suite; on les fait sécher de la même manière que la première. Quand la couche de caoutchouc est suffisamment épaisse, on jette la poire dans de l'eau qui ramollit la terre ; on peut faire sortir celle-ci au moyen d'une ouverture ménagée au haut de la poire. Le caoutchouc ainsi obtenu est coloré en noir par la fumée, et contient en outre toutes les matières étrangères qui existaient dans le

suc. Le caoutchouc se rencontre aussi dans le commerce sous la forme de plaques épaisses ou de longs cylindres de couleur blanche, jaune, ou brune. Depuis quelques années, on envoie, de temps en temps, le suc lui-même en Europe, après l'avoir introduit dans des flacons qu'on a soin de remplir et de bien boucher. Cette manière de livrer le caoutchouc au commerce réussit bien. D'après M. Faraday, le suc, rendu en Europe, est jaune pâle, épais, semblable à de la crême. Il se couvre, dans le flacon qui le renferme, d'une pellicule insignifiante de caoutchouc figé, dont le poids s'élève à peine à 1/5 pour 100 de celui du suc fluide. Il a une odeur aigrelette mêlée de l'odeur de pourri, ce qui tient à l'altération d'une partie de l'albumine végétale qui s'y trouve dissoute. Sa pesanteur spécifique est de 1011,74. Appliqué en couches minces sur un corps solide, il se solidifie promptement en une membrane de caoutchouc élastique, tenace et flexible, de couleur brun jaunâtre, dont le poids s'élève à 45 pour 100 de celui du suc.

Quand on chauffe ce suc, sans addition, le caoutchouc se coagule de suite, et vient nager à la surface de la liqueur, entraîné par l'albumine, qui, en se coagulant, réunit en masse le caoutchouc naturellement tenu en suspension sous forme émulsive dans le suc employé.

Par une analogie singulière avec le lait animal, mais facile à expliquer, si l'on abandonne le suc à lui-même, les matières émulsives qu'il renferme s'élèvent, comme de la crême, à la surface du liquide, qui demeure brun et limpide. On peut étendre ce suc d'eau, sans qu'il se coagule, et sans qu'il en soit altéré; la chaleur, l'évaporation, les alcalis, etc., agissent ensuite sur lui, tout comme auparavant.

Pour isoler le caoutchouc pur, on mêle le suc avec quatre fois son volume d'eau, et on place ce mélange dans un vase dont le fond est muni d'une ouverture. Au bout de vingt-quatre heures, le caoutchouc s'est rassemblé sous forme d'une crême à la surface de la liqueur; on soutire celle-ci; on mêle le résidu avec une nouvelle quantité d'eau que l'on soutire également quand elle s'est éclaircie, et on répète ce traitement, jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus rien. Mais comme le caoutchouc se maintient en suspension dans l'eau pure, sans se réunir à sa surface, il est nécessaire d'ajouter à l'eau de lavage un peu de sel marin

ou d'acide hydrochlorique, qu'on enlève ensuite facilement par quelques lavages à l'eau pure. L'eau salée ou acidulée sert à débarrasser le caoutchouc des matières végétales étrangères.

Le caoutchouc qu'on obtient ainsi est pur et très divisé. Délayé dans l'eau, il s'y résout en un lait qui s'éclaircit lentement, et dans lequel le caoutchouc ne subit aucune altération. La surface en contact avec l'air forme peu à peu par l'évaporation une pellicule mince de caoutchouc. Ainsi divisé, le caoutchouc est d'un blanc de lait; pour le rendre cohérent, il suffit de le débarrasser de l'eau, soit en évaporant cette eau, soit en plaçant le caoutchouc sur des corps absorbants, papier joseph, briques, etc. Dès qu'il a perdu une certaine quantité d'eau, les particules commencent à se souder sans perdre leur blancheur. A mesure que l'eau s'évapore, la cohérence du caoutchouc augmente, et bientôt il constitue une pellicule blanche, opaque, élastique, qui, après l'évaporation complète de l'eau, se montre transparente et incolore comme une gelée sans texture fibreuse. Dès que le caoutchouc a pris quelque cohésion, il est facile d'en exprimer une grande partie de l'eau comme d'une éponge, mais celle-ci prend et conserve la forme du corps sur lequel on l'applique.

Rien de plus simple que ces phénomènes. Le caoutchouc existe dans le suc à l'état de division, en particules microscopiques, qui se soudent entre elles à mesure que l'eau s'évapore, précisément comme les particules grasses du lait se soudent par le baratage pour former les masses de beurre.

4056. Le caoutchouc pur est transparent, incolore, ou d'une légère teinte jaunâtre. Il adhère faiblement aux corps avec lesquels on le met en contact, propriété qu'il perd au bout de quelques mois. Des surfaces récemment coupées, mais pures de tout contact, qu'on presse les unes contre les autres, se soudent immédiatement. Le caoutchouc est très élastique et reprend, après avoir été étiré, son volume primitif, quand on l'abandonne à lui-même. Le caoutchouc transparent, étiré fortement, paraît trouble, de couleur perle et fibreux. En revenant sur lui-même, il reprend son état primitif. Il ne conduit pas l'électricité. Sa pesanteur spécifique est de 0,925; elle n'augmente pas d'une manière permanente par une forte pression. Vers zéro et au

dessous, il devient dur et difficile à employer, mais il ne devient pas cassant. Quand on élève sa température, il reprend sa souplesse primitive. Par un long repos, il perd néanmoins beaucoup de sa flexibilité, même à la température ordinaire. Lorsqu'il a été ramolli par l'action de la chaleur, on peut le refroidir fortement, sans qu'il durcisse de suite, mais il devient dur peu à peu.

Une fois mis en masse, le caoutchouc ne peut être ramené malheureusement par aucun moyen économique à l'état émulsif. On verra plus loin combien tous les emplois du caoutchouc en deviendraient plus faciles et plus sûrs.

Par une longue ébullition avec de l'eau, il se ramollit, se gonfle, et devient plus facile à dissoudre dans l'éther et dans les huiles; mais, à l'air, il ne tarde pas à reprendre sa consistance et son volume primitifs. Il est entièrement insoluble dans l'alcool. Son meilleur dissolvant est l'éther pur; la dissolution est incolore. Quand on opère sur le caoutchouc noir, l'éther laisse de la suie et des matières albumineuses et minérales. L'évaporation de la dissolution éthérée laisse le caoutchouc avec ses propriétés primitives; il conserve alors pendant longtemps une tendance à adhérer, qui pourrait être utilisée par l'industrie. La dissolution de caoutchouc dans l'éther est précipitée par l'alcool, ce qui donne le meilleur procédé connu pour avoir du caoutchouc sous la forme laiteuse. Dans l'huile de pétrole rectifiée, le caoutchouc se gonfle jusqu'au point d'occuper trente fois son volume. Par l'ébullition, il s'y dissout en partie. Le résidu, qui possède d'ailleurs toutes les propriétés du caoutchouc, est probablement mis à l'abri de l'action dissolvante du pétrole par la présence des matières albumineuses. Après l'évaporation de l'huile de pétrole, le caoutchouc conserve longtemps la propriété adhésive, et abandonne difficilement les dernières portions de pétrole. On peut le dessécher en l'exposant à un courant de vapeurs d'eau. Il se dissout également dans les huiles empyreumatiques rectifiées, qu'on obtient par la distillation du charbon de terre ou par celle du goudron de bois; ces huiles le dissolvent assez facilement, à l'aide de la chaleur; le caoutchouc reste après l'évaporation de la dissolution avec la propriété adhésive, dont un courant de vapeur d'eau le débarrasse.

Le caoutchouc se dissout dans les huiles grasses et vola-

tiles; il y perd son élasticité, qu'il ne recouvre pas par la dessiccation. Il s'y gonfle d'abord et s'y dissout ensuite. Cette propriété a servi de base à la préparation des tissus rendus imperméables par le caoutchouc, comme on le verra plus loin. Reste à vérifier si, sous ce rapport, on ne pourrait pas tirer parti de la propriété suivante. D'après Lampadius, le caoutchouc, mêlé avec quatre fois son poids de sulfure de carbone, se ramollit, et si on ajoute seize autres parties de sulfure, et qu'on remue fréquemment, on obtient, dans l'espace de quelques jours, une liqueur laiteuse, qui laisse, en se desséchant, du caoutchouc transparent et élastique.

4057. Soumis à l'action de la chaleur, le caoutchouc fond vers 235°. Il peut supporter une température supérieure, sans se décomposer. Après le refroidissement, il est gluant et visqueux; il se maintient, dans cet état, pendant des années entières; mais, lorsqu'on l'expose à l'air sous la forme de pellicules minces, il finit par se dessécher et durcir, ce qui n'a lieu toutefois qu'au bout d'un temps très long. Il en résulte que le caoutchouc fondu peut servir avec un succès complet à remplacer le suif et les corps gras employés pour suifer les robinets. Un bouchon de liége enduit de caoutchouc fondu en acquiert une imperméabilité précieuse. Chauffé à une température plus élevée au contact de l'air, le caoutchouc répand une fumée d'une odeur piquante, s'enflamme bientôt et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. A la distillation sèche, le caoutchouc donne naissance à des produits nombreux.

MM. Beale et Enderby de Londres, en soumettant le caoutchouc à la distillation en grand, ont préparé une huile remarquable par sa légèreté, sa volatilité, et surtout par la propriété qu'elle possède de dissoudre le caoutchouc et de le restituer par son évaporation à son état naturel. On fit de belles applications de cette découverte; on prépara ainsi des cordages et des câbles très précieux pour la marine par leur souplesse et leur tenacité, des étoffes imperméables recommandables dans nombre d'usages économiques, des vernis de la plus grande beauté, etc. Malheureusement le prix du caoutchouc ne permet pas d'entrer dans cette voie, pour les applications de ce corps. MM. Beale et Enderby employaient, du du reste, non seulement le produit huileux, mais aussi la

matière qui restait dans la cornue après la distillation. C'est cette matière qui, dissoute par les produits huileux, servait à former un goudron très résistant et très souple, pour les besoins de la marine.

M. Bouchardat a soumis à une étude complète le liquide huileux provenant de la distillation du caoutchouc. Il constitue un fluide très léger, transparent, très faiblement coloré en jaune. Lorsqu'on ouvre le flacon, il s'évapore abondamment; exposé à une température de 20° au dessous de zéro, il cristallise en partie; mais il reste toujours une proportion assez considérable de liquide, qui résiste à une température capable de solidifier le mercure.

Si on mêle ce liquide avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage beaucoup de chaleur, et l'acide se colore en noir; il prend une odeur forte particulière. Si on abandonne, pendant quelques jours, le mélange dans un lieu froid, il surnage un liquide transparent et limpide. Celui-ci étant agité avec une dissolution de potasse, puis distillé sur du chlorure de calcium à une température de 36°, constitue un liquide incolore, parfaitement limpide, d'une densité de 0,69 à 15°. Sous la pression de 0,745^{mm}, il bout à 51° environ; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool anhydre; il est inattaquable par les acides et les alcalis; en un mot, il présente tous les caractères de l'eupione.

Le liquide primitif étant chauffé avec beaucoup de précaution à une température qui n'excède pas +10°, et la vapeur étant refroidie par un mélange réfrigérant de neige et de chlorure de calcium, on obtient, en ayant soin de fractionner les produits, un liquide qui n'est plus solidifié par les mélanges réfrigérants les plus puissants et qui entre en ébullition avant que la température soit parvenue à zéro. C'est un liquide plus léger que l'eupione la plus pure, et qui peut atteindre la faible densité de 0,63 à la température de — 4°. L'eau n'en dissout qu'une quantité presque insensible; l'éther, l'alcool anhydre le dissolvent en toutes proportions. Quand on mélange ce liquide avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage beaucoup de chaleur et l'acide est fortement noirci. Lorsqu'on ajoute de l'eau à ce mélange, il ne s'en dégage aucun gaz, mais il se trouble et laisse déposer un produit brunâtre.

Après avoir obtenu le carbure précédent, le liquide qui distille entre + 10° et + 18° cristallise dans le mélange réfrigérant sous forme *d'aiguilles*, incolores qui constituent le *caoutchène*. On peut les séparer d'une petite quantité de liquide qui les accompagne, en les pressant vivement entre des doubles de papier joseph refroidi. On peut obtenir encore ces cristaux avec plus de facilité, en soumettant le liquide primitif à une évaporation rapide; le carbure le plus volatil se dégage, et le froid qu'il produit en se vaporisant fait congeler le caoutchène qu'on presse rapidement entre des feuilles de papier joseph refroidi. Le caoutchène se présente, quand il a été comprimé, sous forme d'une masse blanche opaque. Il fond à —10, en un liquide transparent, qui bout à + 14,5 sous la pression de $0,752^{mm}$. Sa densité, à la température de —2, est de 0,65. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther. Les dissolutions alcalines n'ont point d'action sur lui. L'acide sulfurique concentré agit sur lui comme sur le carbure précédent.

4058. M. Bouchardat a donné le nom d'*hévéène* à l'huile la moins volatile qui reste après ces rectifications. C'est un liquide transparent, d'une couleur légèrement ambrée, d'une odeur empyreumatique peu prononcée, d'une consistance oléagineuse, d'une saveur âcre; son point d'ébullition, comparé à celui des autres produits pyrogénés, est très élevé. Il bout, en effet, à la température de 315° environ; il ne se solidifie pas dans les mélanges réfrigérants les plus énergiques; sa densité est égale à 0,921. Il brûle à la manière des huiles essentielles, en répandant une fumée épaisse. L'hévéène est soluble en toutes proportions dans l'éther et dans l'alcool anhydre; il est beaucoup moins soluble dans l'alcool étendu; il se dissout en toutes proportions dans les huiles fixes ou volatiles; il n'est ni acide ni basique.

L'hévéène absorbe le chlore avec rapidité, surtout sous l'influence des rayons solaires. Le liquide s'épaissit beaucoup, et finit par prendre la consistance de la cire, si le contact est longtemps continué. Le brôme et l'iode exercent une action semblable. L'hévéène, soumis à l'action des dissolutions alcalines concentrées, s'épaissit et se colore en absorbant de l'oxygène.

Avec l'acide sulfurique, il donne une matière poisseuse noirâtre, d'apparence résineuse, et un liquide huileux, bouillant à 228°. Ce liquide possède une odeur douce; il est incolore, parfaitement limpide, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool anhydre et dans l'éther. Les acides minéraux concentrés, de même que les alcalis, sont sans action sur lui; en un mot, ce corps présente la plus grande ressemblance avec l'eupione : il n'en diffère que par son point d'ébullition et sa densité.

4059. Le caoutchouc, importé pour la première fois d'Amérique au commencement du dix-huitième siècle, fut longtemps sans emploi considérable; peu à peu, ses applications se sont étendues et développées, et aujourd'hui ce produit forme la base d'un commerce assez considérable.

Tout le monde connaît l'application usuelle du caoutchouc à l'effaçage des traces de la mine de plomb; on se servait d'abord du caoutchouc naturel; depuis, on a imaginé, pour employer les poires les plus défectueuses, de les ramollir et de les comprimer en une seule masse; on divise celle-ci en morceaux; mais, sous cette forme, la gomme élastique a perdu une partie de sa tenacité, de sorte qu'elle se détache en parcelles par le frottement.

Le caoutchouc entre dans la composition de quelques vernis qu'il rend capables de résister aux changements de température, sans s'écailler.

Pour les expériences de chimie, le caoutchouc est devenu vraiment indispensable; on en fait des tubes flexibles peu perméables aux gaz et qui servent surtout à relier les tubes en verre dans les analyses. En chirurgie, il sert à préparer quelques instruments qui exigent de la souplesse et de la flexibilité. Enfin, l'application la plus importante et la plus nouvelle du caoutchouc est celle qui consiste à rendre les vêtements imperméables, et à confectionner une foule d'objets de toilette qui demandent une certaine élasticité. C'est ainsi que MM. Ratier et Guibal, après être parvenus à réduire le caoutchouc en fils sans élasticité, s'en servent à tisser divers objets, tels que des corsets, des jarretières, des bretelles, etc. Nous allons reprendre ces deux dernières applications, et leur donner tous les développements que nécessite leur importance.

4060. Le caoutchouc est en effet une substance merveilleusement douée, qu'aucun des liquides habituellement en rapport avec nous n'attaque et ne dissout; qui ploie, s'allonge, s'étend et revient sur elle-même avec toute l'obéissance d'une enveloppe qui ferait partie du corps même sur lequel on l'applique.

On est parvenu à le couper en lames minces, à le refendre en fils, à remettre en masse les débris ou les parties impures; on sait lui ôter son élasticité et la lui rendre à volonté; enfin on le coupe, on le soude en cent façons et avec une facilité qui se prête à tous les caprices de la fabrication. Cette partie de l'industrie du caouchouc ne mérite que des éloges. Mais il en est une autre qui est moins avancée, quoiqu'elle soit aussi pratiquée depuis longtemps et qu'elle le soit sur une grande échelle. On veut parler de la fabrication des tissus doubles ou simples, rendus imperméables à l'aide du caoutchouc dissous par les huiles essentielles.

Dans ce procédé, la substance est toujours un peu modifiée; elle retient une certaine quantité d'huile qui lui donne de l'odeur, et qui la ramollit.

Le problème à résoudre pour rendre le caoutchouc liquide n'est pas de le dissoudre par des essences dont on ne peut jamais le débarrasser entièrement, mais de le rendre liquide en l'amenant à l'état d'émulsion, c'est à dire à l'état où il découle des arbres qui le fournissent.

Il serait peut être convenable pour quelques applications, surtout pour rendre les tissus imperméables, et en général pour tous les usages où il doit être employé à l'état liquide, de recevoir le caoutchouc tel qu'il sort de l'arbre, à l'état d'émulsion; on éviterait ainsi, bien certainement, les inconvénients que l'on reproche au caoutchouc qui a été dissous dans une essence, et qui en conserve toujours une certaine odeur et un aspect gras et poisseux. Le transport du suc serait, il est vrai, plus difficile et plus coûteux que celui du caoutchouc; plus difficile parce que le moindre contact avec l'air suffirait pour amener la séparation à peu près complète du caoutchouc et du liquide qui le contient; plus coûteux, puisque les deux tiers du poids du suc seraient transportés en pure perte; mais, d'un autre coté, on éviterait les inconvénients que nous avons cités plus haut, on économiserait le dissolvant, et une

grande partie de la manutention, économie qui balancerait, et au delà peut-être, le surcroît de dépense dans le transport. Nous le répétons, la principale difficulté est de conserver le suc à l'abri de l'air avec toutes ses propriétés.

Au lieu d'employer le caoutchouc dans sa forme liquide naturelle, il serait certainement facile de préparer du caoutchouc très divisé à l'aide d'une dissolution de caoutchouc dans l'éther qu'on précipiterait par l'alcool. En étalant le produit ainsi préparé à la surface d'une étoffe et en couvrant celle-ci d'une seconde étoffe qu'on souderait avec la première par la pression, il se formerait, sans aucun doute, un tissu parfaitement imperméable et sans odeur.

Rien n'empêcherait aussi d'utiliser la dissolution éthérée de caoutchouc, de manière qu'en la faisant tomber sur un cylindre chaud, elle pût y abandonner une lame mince de caoutchouc qui viendrait s'interposer entre les deux étoffes. L'opération faite en vases clos, et la vapeur d'éther étant dirigée sur le nouveau caoutchouc à dissoudre, les pertes seraient peu importantes.

4061. Rien de plus simple que la préparation des tissus simples imperméables; il suffit d'enduire l'étoffe d'une couche de caoutchouc liquide, ou dissous dans une essence, telle que l'essence de térébenthine, l'essence de goudron de houille, ou l'essence de caoutchouc lui-même, et de laisser sécher.

Les tissus doubles séparés par une couche imperméable de caoutchouc présentent plus de difficulté dans leur préparation. Il paraît que déjà, en 1793, M. Besson fabriquait ces sortes de tissus. M. Champion s'en occupa également vers l'année 1811. Ces premiers essais furent peu considérables. MM. Ratier et Guibal, en important cette fabrication d'Angleterre, lui ont fait faire de grands progrès.

C'est de M. Mackintosh, de Glascow, qui fabrique depuis près de vingt ans les tissus doubles, que MM. Ratier et Guibal ont acquis leurs procédés de fabrication.

L'huile essentielle, obtenue par la distillation du goudron de houille, ne remplit pas parfaitement le but quand il s'agit de l'appliquer à la dissolution du caoutchouc. Elle doit être rectifiée à plusieurs reprises; la partie la plus volatile est seule employée, et comme on n'en obtient qu'une proportion assez faible, et que les frais de combus-

tible sont assez grands, cette huile revient en définitive à un prix élevé.

MM. Beale et Enderby proposent d'employer, au lieu de cette essence, l'huile qu'on obtient par la propre distillation du caoutchouc à feu nu; cette dernière est éminemment dissolvante, et comme le caoutchouc en donne un poids presque égal à son poids primitif, il est possible que l'emploi de cette huile devienne économique un jour.

Aujourd'hui, c'est l'huile de térébenthine bien rectifiée qui obtient la préférence. On y ajoute d'autres essences, mais seulement pour en masquer l'odeur.

Quoi qu'il en soit, voici en quelques mots les procédés que MM. Ratier et Guibal employent pour préparer les étoffes doubles. L'enduit de caouchouc est employé à l'état de consistance pâteuse, afin qu'il ne puisse traverser les étoffes et en salir l'extérieur. Un cylindre règle l'épaisseur de la couche, et aussitôt que celle-ci a été appliquée, la seconde étoffe est posée dessus, et un second cylindre comprimeur la fait adhérer, tout en égalisant encore l'enduit dont l'excès déborde de chaque côté des tissus. Une dessiccation lente et un apprêt convenable terminent la préparation des étoffes doubles imperméables, celles-ci servent principalement à confectionner des manteaux, paletots, et autres habillements analogues; des matelas et des coussins, que l'on gonfle par une insufflation d'air; des chaussures, des tabliers, etc., etc. Dans toutes ces applications, les tissus doubles présentent l'avantage de cacher l'enduit, et par conséquent d'être plus agréables à la vue; mais ils sont plus chers et moins légers que les tissus simples.

Le plus grave inconvénient des vêtements rendus imperméables par une couche de caoutchouc est sans contredit celui d'empêcher la transpiration de s'échapper. Pour peu qu'on transpire un peu fortement, tous les habits de dessous en sont trempés. C'est là un défaut grave qui nuira bien certainement à l'emploi de ces tissus, et qui leur fera préférer un jour tout enduit hydrofuge qui n'aurait pas le même inconvénient.

Lorsqu'on laisse le caoutchouc apparent, on lui donne une couleur noire.

Depuis quelque temps, MM. Ratier et Guibal ont donné à la dissolution de caoutchouc dans l'essence de térébenthine, un emploi qui pourrait avoir de l'importance;

ils s'en servent pour préparer des feuilles de caoutchouc d'une étendue pour ainsi dire illimitée, et, sans vouloir entrer dans le détail de leurs moyens, nous dirons seulement que le problème qui a été résolu consistait à étendre une couche de caoutchouc sur un tissu ou sur une surface plane quelconque, puis à la détacher sans la déchirer, après complète dessiccation. On comprend qu'avec ce procédé on puisse obtenir des plaques de toute grandeur, et d'une épaisseur donnée.

MM. Ratier et Guibal préparent aussi des courroies pour transmission de mouvement, qui paraissent devoir être préférées aux courroies en cuir; elles sont formées par la réunion de plusieurs doubles d'une toile enduite de caoutchouc.

Enfin, ils ont obtenu récemment des toiles enduites d'un vernis au caoutchouc, sur lequel les impressions viennent avec une rare perfection. On pourrait tirer de cette application quelques avantages pour l'impression de cartes, et surtout de cartes marines, qui seraient ainsi mises à l'abri des effets de l'humidité.

4062. C'est à MM. Ratier et Guibal que l'on doit la création d'une industrie qui a obtenu beaucoup de succès en France; il s'agit des tissus élastiques en caoutchouc. Peu importante d'abord, elle a pris dans ces dernières années un accroissement considérable, et ses produits sont aujourd'hui exportés dans toutes les parties du monde.

Dans l'origine, on se procurait le fil de caoutchouc en découpant les poires avec des ciseaux; un seul homme pouvait produire par jour, de cette manière, à peu près 110 mètres de fil. La poire était d'abord coupée en spirale, puis on divisait chaque bande obtenue en deux ou plusieurs fils plus fins. Pour obtenir ces derniers plus facilement, MM. Ratier et Guibal imaginèrent de détacher les différentes couches qui forment les poires et de les découper ensuite, comme nous l'avons dit plus haut. Enfin, en gonflant les poires amollies dans de l'eau bouillante, on parvenait à obtenir les fils les plus fins. Plus tard, ils substituèrent à la main d'œuvre coûteuse des découpeurs l'action de machines à diviser ingénieuses et d'une grande simplicité. Mais, avant de soumettre à leur action les poires en caoutchouc, on les transforme en disques

d'une épaisseur parfaitement régulière. Pour cela, on enlève le goulot, qui est peu propre à cette fabrication ; on coupe la bouteille en deux parties égales, que l'on soumet à l'action énergique des plateaux d'une presse, après avoir eu soin, au préalable, d'amollir la poire en la trempant dans l'eau bouillante.

Deux machines différentes sont ensuite employées pour transformer le disque de caoutchouc en fils fins.

L'une le découpe en un ruban très mince, d'une largeur égale à l'épaisseur du disque ; l'autre divise ce ruban en plusieurs bandes parallèles.

Le couteau qui découpe le caoutchouc est une cisaille circulaire dans le genre de celles que l'on emploie dans les papeteries pour couper le papier sur une largeur déterminée d'avance. Le disque de caoutchouc reçoit deux mouvements dépendants de celui de la cisaille elle-même. Un premier mouvement relatif permet au disque de tourner au fur et à mesure que la cisaille l'entame ; le second mouvement est destiné à rapprocher sans cesse le centre du disque de caoutchouc du coupant de la cisaille, afin que la lanière qui se découpe ait toujours la même épaisseur. Tous ces mouvements sont dépendants les uns des autres, de telle manière que le mouvement de la cisaille peut devenir plus grand sans que les résultats soient changés en rien. On comprend facilement comment il est aisé d'arriver à cette concordance au moyen d'engrenages dont les diamètres sont calculés d'avance.

Lorsqu'on a obtenu les rubans de caoutchouc, il s'agit de les diviser en plusieurs fils d'égale épaisseur. On y parvient très aisément au moyen de lames circulaires, semblables à la précédente, placées sur le même axe et maintenues à la distance voulue, c'est à dire à un écartement égal à l'épaisseur que l'on veut donner aux fils de caoutchouc. On engage le ruban entre ces couteaux, et on obtient ainsi les fils qui sont destinés au tissage des étoffes. Mais avant qu'ils puissent servir à cet usage, il est nécessaire de leur faire perdre leur élasticité qui nuirait singulièrement au travail ultérieur. Pour atteindre ce but, les fils sont reçus immédiatement dans des baquets d'eau froide ; puis on les ramollit dans de l'eau chaude, et on les allonge autant que possible, en les enroulant sur un devidoir qu'un ouvrier fait tourner rapidement, tandis qu'un

autre ouvrier file le caoutchouc au sortir du vase plein d'eau chaude. Ce dernier lui imprime une tension telle que les fils en prennent une longueur six à huit fois plus grande que la longueur primitive.

Les devidoirs sont ensuite disposés dans une chambre où la température est maintenue aussi basse que possible; après plusieurs jours, on peut devider les fils, sans que pour cela ils reprennent leur forme primitive; pour la leur rendre et pour leur restituer toute leur élasticité, il suffit de les exposer à une douce température.

Les poires les plus belles, les plus blanches, les plus uniformes dans leur composition, enfin celles qui présentent le degré d'élasticité le plus élevé, servent directement à préparer du fil de qualité supérieure, par le procédé qu'on vient de décrire.

Mais le caoutchouc défectueux, c'est à dire la plus grande partie de celui que nous recevons aujourd'hui, doit être travaillé d'une manière tout à fait différente; nous allons décrire les opérations spéciales qu'on lui fait subir.

Quand les poires sont très dures, on les ramollit à l'eau bouillante, dans une chaudière chauffée à la vapeur; ces poires ramollies, ainsi que celles qui sont assez molles naturellement, sont ensuite passées entre deux cylindres en fonte qui exercent sur elles un laminage des plus énergiques. On a soin de faire couler continuellement sur les deux cylindres un filet d'eau chaude qui ramollit le caoutchouc, et qui rend le laminage plus facile. Après trois ou quatre passages successifs, le caoutchouc a pris la forme de longues plaques feutrées que l'on fait dessécher à une douce température. Tous les déchets d'une précédente fabrication sont traités de la même manière.

Lorsque les lames sont bien desséchées, on en introduit 25 kilogrammes à peu près dans une espèce de pétrin de très petite dimension, établi entièrement en fer et en fonte, et avec une grande solidité.

Ce pétrin a la forme d'un cylindre, et il est muni d'un arbre en fer armé de bras également en fer, qui broyent et pétrissent le caoutchouc. On se fera une idée de l'énergique broyage que subit le caoutchouc, lorsqu'on saura qu'il ne faut pas moins de deux à trois chevaux de force pour traiter la faible quantité de 25 kilogrammes que

nous avons indiquée plus haut, et que l'opération dure trois heures entières.

La chaleur qui se développe par l'action énergique des bras en fer sur le caoutchouc suffit pour donner à ce dernier la mollesse désirable ; il est brûlant lorsqu'on le retire du pétrin.

Au sortir du pétrin, le caoutchouc est immédiatement placé dans un moule en fonte à parois très épaisses, que l'on place ainsi chargé sur le plateau d'une presse hydraulique. Au fur et à mesure que le plateau de la presse monte, un cylindre en fonte, fixé à l'entablement, pénètre dans le moule qu'il remplit presque exactement, et comprime le caoutchouc avec une grande puissance. On peut se faire une idée de l'énorme pression exercée sur le caoutchouc, lorsqu'on saura que les presses que l'on emploie sont choisies parmi les plus fortes, et que le moule n'a tout au plus que deux décimètres de diamètre.

Lorsque le caoutchouc est suffisamment comprimé, on fait redescendre le plateau de la presse, on enlève le moule, et l'on maintient le caoutchouc à l'épaisseur réduite, en le comprimant au moyen d'une vis en bois, jusqu'au moment où on veut le découper.

Lorsqu'on veut obtenir des feuilles de caoutchouc, le moule que l'on emploie est carré, et ses dimensions sont en proportion de la grandeur des plaques que l'on veut avoir.

Le découpage des lames se fait au moyen d'un couteau placé horizontalement et animé d'un mouvement de va et vient continuel ; le pain de caoutchouc s'avance au fur et à mesure que le couteau pénètre, et à chaque fois qu'une feuille est séparée, il va reprendre sa place primitive en remontant d'une hauteur parfaitement égale à l'épaisseur de la feuille.

Le couteau circulaire qui découpe les disques en lanières peut opérer, sur 50 kilogrammes de caoutchouc, en douze heures de travail.

Un second couteau subdivise ces lanières en 4, 5 et 6 fils, suivant l'épaisseur que l'on veut donner à ces derniers.

Le fil est ensuite allongé, puis privé de son élasticité ; après quoi on l'applique au tissage des tissus.

Il existe deux moyens de faire usage du fil de caout-

chouc; le plus ancien consiste à l'envelopper au moyen d'un métier à lacets, de 6 à 7 fils qui l'entourent complètement. Le petit cordonnet obtenu de cette manière est employé à tisser les bretelles.

Un procédé plus nouveau et qui présente de grands avantages dans certains cas consiste à n'entourer le fil de caoutchouc qu'au moment même du tissage ; cette disposition, outre qu'elle supprime complètement les métiers à lacets, permet de broder sur le tissu des fleurs et des ornements déterminés par des cartons. En un mot, on emploie pour le tissage un métier à la Jacquart, et le fil de caoutchouc est considéré comme un fil ordinaire, si ce n'est qu'on a soin qu'il soit complètement masqué dans l'étoffe fabriquée.

Les longues lanières tissées que l'on obtient sont sans élasticité. Quand il s'agit de faire reprendre au caoutchouc toutes ses propriétés, on y parvient d'une manière aussi simple qu'ingénieuse. Il suffit de passer sur le tissu un fer convenablement chauffé. A l'instant même, le caoutchouc tend à reprendre sa forme primitive, et par suite l'étoffe diminue de près d'un tiers dans sa longueur.

4065. Un nouvel emploi du caoutchouc a pris naissance en Angleterre depuis peu de temps; il consiste à préparer une colle très adhésive appliquée avec de très grands avantages pour les usages de la marine. On en a fait des mâts composés de plusieurs pièces, qui, simplement reliées avec cette colle, offrent plus de résistance que les mâts d'une seule pièce. La fracture des pièces reliées aurait toujours lieu dans les parties du bois non collées.

Cette colle s'obtient en dissolvant dans dix-huit litres d'huile essentielle du goudron à peu près 450 grammes de caoutchouc divisé en petits fragments. On agite, de temps en temps, jusqu'à complète dissolution du caoutchouc, et lorsque le mélange a acquis la consistance d'une crême épaisse, ce qui a lieu au bout de dix à douze jours, on y ajoute deux parties en poids de laque pour une partie de dissolution. On verse ensuite le mélange dans une chaudière en fer munie à sa partie inférieure d'un tuyau de décharge et qu'on place sur le feu. Pendant que la matière chauffe, on la remue constamment. Le produit qu'on retire chaud du vase de fer par le tuyau de décharge, et qu'on étend ensuite sur des dalles, se conserve en plaques.

Quand on veut se servir de cette colle, on la fait chauffer dans un vase de fer à la température de 120° centigr. environ, et on l'applique chaude à l'aide d'une brosse sur les surfaces qu'on se propose de réunir, en ayant soin de l'étendre en couche bien uniforme. On rapproche ensuite les pièces de bois et on les serre fortement. Si la température de la colle s'abaisse, elle durcit de suite; il faut la ramollir alors, en la ramenant à 60° centigr. Ce qui se fait en passant sur elle des fers chauds; on doit alors saisir le moment pour rapprocher les surfaces et les serrer à l'aide de frettes chassées par des coins.

Lorsque les surfaces de contact sont bien dressées, l'auteur applique une couche mince de colle sur chacune; mais, si elles présentent des inégalités, la couche de colle doit être assez épaisse pour remplir ces inégalités.

Cette colle peut être employée non seulement pour réunir des pièces de mâture et autres, mais aussi pour la réparation des pièces fendues. On remplit les crevasses avec de la colle portée à 120° centigr.

CHAPITRE XIII.

EXTRACTION DES TÉRÉBENTHINES, FABRICATION DE LA COLOPHANE, DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ET DES PRODUITS QUI S'Y RATTACHENT.

4064. La térébenthine, telle qu'on la retire des pins qui la produisent, est un mélange de substances résineuses dissoutes par l'essence de térébenthine.

Lorsque l'arbre qui doit la fournir a acquis un degré de croissance convenable, on enlève, à partir de quelques centimètres de terre, une bande d'écorce de 12 centimètres de large sur 50 de hauteur. A la partie la plus inférieure de ce rectangle mis à nu, on fait une incision de 7 millimètres de profondeur, de 3 centimètres de hauteur, sur toute la largeur, c'est à dire sur 12 centimètres.

L'entaille laisse écouler la térébenthine; on la réunit dans une petite cuvette placée au bas de l'arbre. Tous les huit jours, on vient activer la production, en pratiquant une nouvelle incision, ayant les mêmes dimensions que la

première et placée immédiatement au dessus. Lorsque la surface, dénudée d'abord est épuisée, on enlève au dessus une nouvelle lame d'écorce, on pratique les incisions, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on soit arrivé à une hauteur d'à peu près 5 mètres. Il faut cinq années dans les landes pour épuiser ainsi une partie de la circonférence; on recommence alors du côté opposé, et on continue jusqu'à ce que l'on ait écorcé toute la circonférence du pin.

L'arbre, dans les circonstances que nous venons d'énumérer, donne le minimum de produit par an, mais comme il peut durer de 70 à 75 ans, il donne le produit maximum.

Un arbre en bon état fournit de 3 à 4 kil. d'essence par an; on peut en obtenir cinq fois plus par année, en pratiquant plusieurs incisions à la fois; mais dans ce cas l'arbre meurt au bout de deux années.

Lorsque le pin ne produit presque plus, on l'abat, on le coupe en petites buchettes, et on le distille pour en retirer une assez grande quantité de goudron.

4065. Le produit donné par les pins est une dissolution de résine dans l'essence de térébenthine; il s'agit de séparer ces différentes matières.

On commence par séparer toute la partie la plus liquide dans des tonneaux filtres exposés au soleil ou dans une étuve et placés sur un plan incliné, sur lequel coule la térébenthine. On se contente même quelquefois de mettre le mélange dans des tonneaux mal joints, et de les disposer dans une chambre maintenue à une certaine température; la partie la plus liquide s'échappe par les joints des tonneaux. Les étuves ne sont employées que dans le nord.

Le procédé de simple exposition au soleil exige quinze à vingt jours avant que l'essence soit en partie séparée de la résine; pendant tout ce temps, une grande partie de l'essence se perd dans l'atmosphère. M. Chevallier est parvenu à obtenir un produit en térébenthine trois fois plus considérable que par l'exposition au soleil avec un appareil simple et ingénieux. Il consiste en un grand sac en toile fermé à sa partie inférieure et entouré d'un tissu d'osier qui le maintient. Ce sac est pendu verticalement au dessus d'un plancher sur lequel les ouvriers circulent pour remplir les sacs au besoin. Un tube de vapeur s'introduit dans le sac par la partie inférieure; il est percé de trous

dans toute sa longueur, et il est muni d'un robinet que l'on ouvre à volonté, lorsqu'on veut introduire la vapeur dans le sac en toile. Aussitôt que le produit qui s'écoule des pins est recueilli, on le porte dans les sacs. Il s'en écoule une première térébenthine d'une grande pureté, et qui peut remplacer, pour les vernis, les plus belles qualités de Venise et de Chio. On introduit alors la vapeur dans le sac; les produits acquérant une plus grande fluidité s'écoulent rapidement, et l'opération est terminée en quelques heures. La térébenthine ainsi obtenue sous l'impression de la vapeur se vend comme térébenthine séparée au soleil. Il est important de modérer l'introduction de la vapeur, afin que le produit écoulé ne soit pas trop résineux. On remédie du reste à cet inconvénient en ajoutant au besoin un peu du produit écoulé à froid et qui a une grande fluidité.

La colophane obtenue de la térébenthine à la vapeur, est de première qualité; elle contient infiniment moins d'impuretés que celle qui s'écoule par l'action du soleil et qui reste quinze à vingt jours exposée à la poussière. Elle donne de très beaux savons résineux.

Le résidu qui est resté dans les sacs est fondu et filtré à chaud sur de la paille; on le distille ensuite pour en retirer l'essence de térébenthine qu'il contient encore en assez grande quantité. On peut obtenir la colophane soit en distillant la térébenthine obtenue par les procédés que nous venons d'indiquer, ce que l'on ne fait que lorsqu'elle n'a pas d'emploi direct, ou que l'on veut obtenir un produit de première qualité; soit en distillant, ce qui se fait toujours, le résidu résineux qui reste après l'expulsion de la partie la plus fluide de la térébenthine.

L'appareil de distillation se compose d'une cucurbite en tôle ou en cuivre, placée au dessus d'un foyer et d'un serpentin condensateur où vont se condenser les vapeurs d'essence. L'appareil que l'on emploie pour cette distillation est tout à fait analogue à celui que nous avons décrit en traitant de la préparation du brai gras au moyen du goudron; nous n'y reviendrons donc pas. Si, au lieu de colophane, on veut obtenir de la résine jaune ou poix résine, telle qu'on la trouve le plus ordinairement dans le commerce, il faut, au moment où il ne se dégage plus d'essence de térébenthine soutirer la résine encore bouillante dans une caisse

en bois de sapin, ajouter neuf à dix pour cent d'eau au résidu, et brasser vivement le mélange; il y reste six pour cent d'eau environ, qui donne de l'opacité à la résine jaune et la fait paraître beaucoup moins colorée. Lorque le produit est un peu refroidi, on le coule dans des moules en sable à la manière des fondeurs; chaque moule a 0,50 de diamètre et 8 à 10 centimètres de profondeur. C'est une espèce de fraude; si le consommateur n'en est pas averti, il croit, en achetant de la résine jaune, avoir un produit de plus belle qualité, et il se trouve que non seulement il est inférieur, mais encore qu'il ne contient pas autant de matière utile. Cette pratique offre cependant un avantage réel: en effet, la colophane est très friable, elle se réduit en poudre au moindre choc, on est donc obligé de l'emballer soigneusement dans des barriques en bois; la résine jaune exige moins de précaution, on se contente de l'emballer dans des bâches en roseaux; d'un autre côté, la fusion de la résine blonde est plus facile; elle est moins sujette à s'attacher au fond des vases, et c'est un avantage dans quelques opérations.

De 125 kilogrammes de térébenthine, on obtient par la distillation 15 kilogrammes d'essence et un peu moins de 110 kilogrammes de colophane.

En outre de la térébenthine, de la colophane et des produits que l'on peut obtenir de ces derniers, il est deux autres matières que l'on recueille sur les incisions mêmes faites au picea; en détachant avec soin les parties solidifiées sur ces incisions, on obtient le galipot, mélange très pur de résine et d'essence, et que l'on vend à part à un prix assez élevé pour diverses applications, et entre autres pour le mélanger à la cire destinée à la confection des cierges jaunes.

En râclant les parties résineuses qui restent attachées sur les incisions, on obtient un produit beaucoup plus impur que le précédent. En le soumettant à une douce température et en le purifiant par une filtration à travers un lit de paille, on obtient le barras. Dans le midi, on ajoute le plus souvent ce barras à la résine encore chaude; il fond et donne à celle-ci de la qualité par suite de l'essence qu'il renferme; quelquefois aussi, il sert de matière première à la poix de Bourgogne, préparation qui fait l'objet d'une opération tout à fait secondaire.

Dans la paille qui a servi aux différentes filtrations de la térébenthine, du barras, etc., il reste une certaine quantité de térébenthine, de résine et de copeaux résineux; on obtient par la distillation du tout une assez grande quantité de brai gras. Pour cela, on jette, par portions, cette paille dans un four ovale de 3 à 4 mètres de hauteur, et de 1,80 dans son plus grand diamètre. Ce four présente deux ouvertures, l'une supérieure, assez grande, par laquelle se fait le chargement; l'autre inférieure, très rétrécie, qui sert à l'écoulement des produits de la distillation; une gouttière conduit ces derniers au dehors du four. Tous les quinze jours, à peu près, on arrête l'opération pour nettoyer le four et enlever les résidus fixes. On obtient de cette distillation un liquide noir et très visqueux, qui constitue le brai gras; ce produit est fondu dans une chaudière en fonte, et on le décante pour en séparer le sable et d'autres impuretés. A cet état, il est très apprécié dans le commerce, et il se vend à un prix aussi élevé que la résine elle-même.

4066. Quand les pins sont épuisés de toute la térébenthine qu'on peut en extraire par des incisions répétées, on les abat et on les dessèche par une exposition de quelques mois à l'air. On découpe leurs troncs et leurs branches en bûches de 65 centimètres, et de 4 à 5 centimètres de grosseur; les arbres déracinés, les racines, les copeaux, etc., sont réunis avec des bûches, et on distille le tout par des procédés qui varient suivant les pays.

En général, cependant, la partie du tronc entaillée est seule distillée. La racine de l'arbre est laissée en terre pendant deux ou trois ans; elle est alors pourrie en partie: on l'extrait plus facilement et elle donne plus de goudron.

A Bordeaux, où l'on prépare des quantités considérables de goudron avec le pin maritime, les fours sont composés d'une sole circulaire de 6 à 7 mètres de diamètre, ayant la forme d'un cône creux très évasé, de manière à présenter une pente régulière de tous les points de la superficie de la sole vers le centre; au centre, elle est percée d'un orifice communiquant avec un caveau inférieur; une gouttière en tôle garnit cet orifice, et dirige les produits de la distillation dans un tonneau qui sert de récipient.

Pour opérer la distillation du bois sur cette sole, on implante d'abord dans l'orifice central une grosse perche;

on range autour de celle-ci les bûchettes de bois, à peu près comme on le fait pour les meules à charbon; on recouvre également le tas de gazon, on enlève la perche, et on met le feu à la meule en cinq ou six endroits, en prenant d'ailleurs toutes les précautions qui ont déjà été signalées à l'article de la carbonisation.

Il faut surtout avoir soin de régulariser la température, et l'empêcher de s'élever trop haut; le goudron serait décomposé; il se ferait un dépôt de charbon, et il se dégagerait des gaz non condensables. Trois jours après avoir mis le feu à la meule, on débouche l'extrémité de la gouttière, qui jusqu'alors était restée fermée, et on répète cette opération deux ou trois fois par jour, pour laisser écouler les produits condensés. Si on fait plonger l'extrémité du tube dans le goudron, celui-ci s'écoule également, et il ne rentre pas d'air dans la meule.

Il y a d'autres procédés pour extraire le goudron, mais ils ont été décrits en parlant de la préparation du charbon de bois.

Le goudron se compose de térébenthine qui a pu échapper à la décomposition en s'écoulant à la première impression de la chaleur, d'huile provenant de la distillation d'une partie de la résine, et de plusieurs autres substances peu étudiées, et qui dans l'application n'offrent pas beaucoup d'intérêt.

De plus, il surnage une quantité d'eau, plus ou moins considérable suivant le degré de dessiccation du bois; elle tient en dissolution de l'acide acétique.

Pour que le goudron soit de bonne qualité, il est indispensable que cette eau acidulée qui pourrait détériorer les cordages, les voiles, etc., soit entièrement expulsée. On y parvient ordinairement par une douce température; mais il conviendrait peut-être, dans quelques circonstances, de saturer l'acide acétique par une base, le carbonate de chaux par exemple; il en faudrait très peu, et le goudron en serait certainement amélioré.

Le goudron de bois s'emploie presque entièrement dans l'état où on l'obtient pour enduire les bois des navires, les cordages ou les voiles qu'il met à l'abri de l'action de l'eau; on emploie, pour le calfatage des vaisseaux, du *brai gras* dissous à chaud dans ce goudron.

Le goudron et le brai gras du nord de la Suède, de la

Norvège et de la Russie, sont très renommés; ceux qui sont obtenus dans nos départements du midi ne laissent rien à désirer non plus; malheureusement, comme ils ne sont connus que depuis peu d'années, on est obligé de les emballer comme le goudron du nord, et de les vendre comme tels.

4067. On vient de le voir, les produits que l'on peut retirer des pins sont nombreux, et intéressent au plus haut degré l'agriculture et l'industrie; c'est une source de richesse pour quelques uns de nos départements du midi, et c'est une source d'autant plus précieuse que les terrains les plus ingrats, les sables mêmes des bords de la mer produisent des pins d'un très bon rapport, et qui donnent même les produits les plus beaux et les plus abondants.

Nous rappellerons en quelques mots les produits que l'on tire des pins; ils sont assez nombreux pour qu'on puisse facilement les confondre :

1° *La térébenthine.* C'est le produit obtenu lorsque l'on incise les pins suffisamment âgés.

2° *La résine*, également appelée *brai sec*, *arcanson* ou *colophane*, qui s'obtient soit directement quand on sépare de la térébenthine qui s'écoule de l'arbre la partie la moins fluide, et en chassant de celle-ci les huiles essentielles; soit en distillant en vase clos la térébenthine elle-même; dans les deux cas, le résidu constitue la résine ou colophane.

3° *L'essence de térébenthine* est le produit volatil de la distillation de la térébenthine.

4° *La résine jaune ou poix résine* est de la colophane ou résine ordinaire, dans laquelle on a introduit, pendant qu'elle était encore en fusion, 5 ou 6 pour 100 d'eau, qui la blanchit.

5° *Le barras et le galipot*, substances qui se solidifient au dessus des incisions.

6° *Le brai gras* provient de la distillation de la paille de filtration, et en général de tous les produits accidentels riches en résine.

7° *Le goudron*, enfin, est un mélange de toutes les matières précédentes; il contient en outre quelques uns des produits ordinaires de la distillation du bois. C'est la dernière matière que l'on retire du pin.

8° *Le brai gras* peut encore s'obtenir en privant le goudron de son huile essentielle.

9° Enfin, le noir de fumée se fabrique sur les lieux mêmes en brûlant les matières résineuses impures et sans valeur.

4068. Les résines de pin sont employées dans la préparation de quelques vernis ou mastics communs. On les introduit maintenant dans la préparation des savons de résine destinés au collage à la cuve des papiers. On en fait une assez grande consommation, en Angleterre surtout, pour préparer un savon de bonne qualité. Enfin, on a fondé de nouvelles industries sur la distillation sèche de la résine, ce qui procure à la fois une huile particulière et un gaz propre à l'éclairage.

C'est la même résine qu'on emploie à flamber les moules des fondeurs, afin d'y déposer une couche de noir de fumée très fine qui adoucit les contours.

Elle entre dans la préparation des mastics, et entre autres de celui des fontainiers que l'on emploie pour réunir des tubes en grès; voici comment se prépare cet excellent mastic : On fait fondre de la résine assez commune, et on ajoute peu à peu, en brassant fortement, de la brique pilée, ou du grès, ou même de l'argile cuite et réduite en poudre. On emploie 1 partie de résine arcanson, totalement privée d'eau, pour 2 de ciment.

C'est avec un mastic tout à fait analogue que les Sauvages de la Nouvelle-Hollande fixent la pierre qui leur sert de hache; il est en effet composé, d'après une analyse qu'en a faite M. Laugier, de 49 parties de résine, 37 de sable pur, 7 d'oxyde de fer, et 3 de chaux.

La colophane sert à la préparation d'une cire à cacheter très commune.

Enfin, elle sert dans quelques pays à l'éclairage; on l'emploie dans ce cas directement, ou bien on se sert de falot, espèce de bois extrêmement résineux qui sert de flambeau.

Huiles de résine.

4069. La colophane peut fournir une grande quantité d'huile. Il suffit, pour opérer cette transformation, de distiller la résine dans l'appareil qui sert à préparer le brai gras et à retirer l'essence de térébenthine. Il faut avoir grand

soin d'envelopper la cucurbite de maçonnerie épaisse, et d'éviter toute chance de déperdition de chaleur; sans cette précaution, l'huile, qui est très condensable, retomberait indéfiniment dans la chaudière.

Le feu doit être poussé graduellement : il s'échappe d'abord de la vapeur d'eau en plus ou moins grande quantité, suivant la qualité de la résine; la résine blonde en donne évidemment beaucoup plus que la résine brune et transparente. Peu à peu, l'huile distillée devient plus abondante, et le liquide recueilli dans le condensateur est légèrement acide; il arrive un moment où l'opération paraît se ralentir, quoique le feu ait toujours la même intensité; on saisit cet instant pour séparer le liquide obtenu jusqu'alors, et qui se fractionne spontanément en deux parties : l'huile essentielle surnage; on peut donc facilement soutirer l'eau qui occupe le fond du récipient. Après cette précaution, on continue vivement le feu, et la matière résineuse, changeant de nature, laisse dégager du gaz hydrogène peu carboné, un peu de vapeur d'eau acide, et une grande quantité d'huile qui s'écoule abondamment du serpentin condensateur.

En poussant la distillation jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien du tout, on obtient un produit maximum, et il reste pour résidu dans la cucurbite un peu de résidu fixe, et une très petite proportion de matière charbonneuse; on recharge immédiatement de nouvelle résine, en abattant un moment le feu, et on ne nettoie la chaudière que toutes les cinq ou six opérations.

Cette manière d'opérer à sec présente plusieurs graves inconvénients qui y ont fait renoncer, malgré l'augmentation des produits. Le résidu qui augmente à chaque opération, non seulement nuit à la transmission de la chaleur, et par conséquent provoque une consommation de combustible plus forte; mais encore, il s'ensuit que le fond de la cucurbite rougit, s'altère rapidement, doit être assez souvent remplacé, et nécessite ainsi des réparations dispendieuses et des arrêts forcés et ruineux.

On évite ces inconvénients en ne poussant la distillation que jusqu'à ce que les 9/10es seulement de la résine soient décomposés; la quantité de produits obtenus et la pratique apprennent bientôt à quel moment on doit arrêter l'opération; lorsqu'il est arrivé, on abat le feu, et on

soutire la résine liquide au moyen d'un tube, muni d'une soupape conique et adapté sur le fond de la chaudière à sa partie la plus déclive. On peut alors recommencer une opération sans risque de brûler la cucurbite et sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le travail aussi fréquemment pour la nettoyer.

Le résidu de résine n'est pas perdu; il se prend par le refroidissement en consistance de colophane, et comme il contient moins d'eau que la matière première, il est de meilleure qualité et se vend à un prix plus élevé.

En procédant de cette manière, on peut obtenir approximativement 1,200 kilog. de résine ordinaire,

90 litres d'huile essentielle;

820 litres d'huile volatile fixe;

50 kilogr. de brai gras.

L'huile fixe que l'on obtient ainsi n'est pas pure; elle retient de l'acide et de l'eau; si on veut la purifier de ces substances étrangères, il suffit de lui ajouter 5 pour 100 de carbonate de soude sec en poudre, immédiatement après la distillation, pendant que l'huile est encore chaude; on brasse vivement, on laisse déposer et on tire à clair.

L'huile épurée est parfaitement propre à la préparation de l'éclairage au gaz; en France, on en fait peu d'usage, elle trouve son principal emploi dans la fabrication de la graisse noire destinée à lubrifier les axes des machines; en Angleterre, son usage est beaucoup plus répandu.

On ne peut l'employer pour l'éclairage direct, parce qu'elle produit en brûlant une quantité considérable de noir de fumée.

L'huile essentielle que l'on obtient en même temps que l'huile fixe est de peu de valeur, faute d'emploi; elle peut remplacer dans quelques circonstances l'essence de térébenthine, par exemple pour la peinture hors des habitations; son odeur extrêmement pénétrante, et la coloration qu'elle prend à l'air, nuisent à cette application.

Si l'on veut obtenir la graisse connue sous le nom de graisse noire, que l'on emploie en grande quantité comme matière lubrifiante, il suffit d'ajouter dans la chaudière de la chaux, puis de mélanger avec l'huile obtenue une certaine quantité de chaux parfaitement délitée.

Cette préparation fait l'objet d'un brevet.

4070. MM. Pelletier et Walter ont examiné avec attention l'huile de résine, ils y ont trouvé quatre substances distinctes, qu'ils ont séparées en mettant à profit la différence de leur point d'ébullition; trois de ces substances sont liquides; la quatrième est solide et possède exactement la composition de la naphtaline. Nous allons faire connaître successivement les propriétés de ces différents produits.

Rétinnaphte. C'est la plus volatile des trois huiles dont nous avons parlé. C'est un liquide d'une limpidité parfaite; son odeur est agréable, peu prononcée; elle rappelle celle de quelques plantes labiées. Sa saveur est légèrement piquante; elle réfracte fortement la lumière, mais n'en éprouve aucune altération; elle se volatilise entièrement à l'air; sa pesanteur spécifique est de 0,86 ; elle bout et se maintient en ébullition à 108° sous la pression de 0m 75; elle supporte un froid de — 20° sans se congeler.

Elle renferme :

C^{28}..........	1071,28	91,46
H^{16}..........	100,00	8,54
	1171,28	100,00

C'est, comme on le voit, la composition du benzoène obtenu par M. Deville, dans la distillation de la résine du baume de tolu. Ce corps présente en effet sensiblement les mêmes propriétés.

Rétinyle. Pour obtenir le rétinyle à l'état de pureté, il faut le distiller plusieurs fois en séparant les parties les plus volatiles qui pourraient retenir du rétinnaphte, puis le traiter plusieurs fois de suite et successivement par l'acide sulfurique concentré et la potasse caustique, en distillant entre chaque traitement.

Le rétinyle est parfaitement limpide et transparent ; il ne s'altère point à la lumière; il se volatilise à l'air libre, il est moins mobile que le rétinnaphte; cependant, sa pesanteur spécifique est peu différente ; elle est de 0,87 à 13° centigrades et à 0m,76 de pression. Mais il n'entre en pleine ébullition qu'à 150° centigrades et distille sans résidu. Son odeur est différente de celle du rétinnaphte; sa saveur est plus piquante, accompagnée d'un peu d'amertume. Il renferme :

C^{36}	90,17
H^{24}	9,83
	100,00

La densité de sa vapeur conduit à cette formule, qui est celle du cumène.

Rétinnole. C'est la moins volatile des trois huiles dont nous avons parlé. Ce liquide possède un point d'ébullition qui varie entre 236° et 244°. C'est un liquide limpide, oléagineux, doux au toucher, sans odeur ni saveur. Il ne se colore pas à la lumière; sa pesanteur spécifique est de 0,9.

A l'air, il se volatilise, mais très lentement; il tache le papier à la manière des corps gras et lui donne de la transparence; mais, au bout d'un certain temps, la tache disparaît et le papier devient opaque. Le rétinnole privé de toute humidité n'attaque pas le potassium. S'il retient un peu de rétinnyle, le potassium y prend une couleur noire; il dissout l'iode et le soufre plus facilement encore que le rétinnaphte et que le rétinnyle, probablement parce qu'on peut élever davantage la température. Par le refroidissement, le soufre y cristallise en cristaux transparents. Le rétinnole, traité par le chlore, donne un produit visqueux qui, complètement privé d'acide chlorhydrique, possède une faible odeur de rose. La rétinnole possède la composition suivante :

C^{64}	92,35
H^{32}	7,65
	100,00

Il possède donc, comme on le voit, la même composition que le benzène et le cinnamène; mais son équivalent est double, car la densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 7,11; le calcul donne 7,29.

L'un des derniers produits de la distillation de l'huile brute de résine est désigné sous le nom de *Matière grasse*, en raison de sa consistance et de son aspect. Celle-ci consiste en une substance cristalline en partie dissoute, en partie à l'état de suspension dans un liquide huileux principalement formé de rétinnole. En soumettant ce produit brut à des distillations répétées, ne recueillant que les derniers

produits, les traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique concentré et leur faisant subir plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, on obtient une matière cristalline douée d'un grand éclat et possédant la même composition que la naphtaline. C'est pour cette raison que MM. Pelletier et Walter lui ont donné le nom de métanaphtaline.

Métanaphtaline. A l'état de pureté, c'est une substance blanche, cristalline, onctueuse au toucher, sans saveur, d'une odeur faible, qui a quelque analogie avec celle de la cire. Elle n'éprouve aucune altération à l'air ni à la lumière. Elle fond à 67°, et bout à 325° : elle distille sous forme d'huile qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, très soluble au contraire dans l'alcool bouillant, duquel elle se dépose par le refroidissement sous forme de lamelles. L'éther la dissout plus facilement encore; mais le naphte, l'essence de térébenthine et surtout les hydrogènes carbonés qui l'accompagnent sont ses meilleurs dissolvants.

L'acide sulfurique concentré n'a d'action sur cette substance ni à froid ni à une douce chaleur, mais en forte quantité et bouillant il la charbonne.

Le chlore la transforme en une matière d'apparence résineuse.

L'acide nitrique l'attaque à chaud et la convertit en une substance résinoïde de couleur ocreuse, qui se décompose par la chaleur.

La métanaphtaline renferme :

Carbone..................	93,9
Hydrogène................	6,1
	100,0

Composition identique avec celle de la naphtaline et de la paranaphtaline.

Gaz de résine.

4071. Pendant quelques années, le gaz obtenu avec la résine a été en assez grande faveur; il donne une belle flamme, il a un pouvoir éclairant plus considérable que celui de la houille; enfin, il ne contient ni ammoniaque ni hydro-

gène sulfuré qui rendent si désagréable l'emploi du gaz de la houille dans les intérieurs. Malheureusement, tous ces avantages sont loin de compenser le haut prix des matières premières, et il est à peu près prouvé qu'en France du moins le gaz de la résine ne peut entrer en concurrence avec celui du charbon de terre.

Rien ne paraît plus facile, au premier abord, que la préparation du gaz au moyen de la résine. Liquéfier celle-ci et la faire couler goutte à goutte dans une cornue contenant du coke à une haute température, c'est tout ce qu'il faut pour produire un gaz facile à recueillir. Cependant, cette opération, si simple en apparence, présente plusieurs difficultés graves qui ont longtemps arrêté d'habiles opérateurs. Le robinet que l'on a d'abord essayé d'employer pour alimenter à volonté la cornue était à chaque instant obstrué par des dépôts charbonneux, et rendait la production du gaz incertaine et souvent interrompue. En Angleterre, on a essayé de rendre la fluidité de la résine plus grande, en la mélangeant d'essence de térébenthine; mais cette dissolution préalable doublait le prix de la matière première.

En France, les fabricants transformèrent d'abord la résine en huile, en la distillant à une haute température, puis décomposèrent cette huile en gaz par les procédés ordinaires. Une usine située à Belleville a fonctionné pendant quelque temps en suivant ce mode de travail; mais les frais de deux distillations successives devaient nécessairement augmenter le prix de revient du gaz.

Enfin, M. Philippe Mathieu trouva un moyen simple et ingénieux d'alimenter les cornues avec de la résine liquide; il résolut ainsi complètement le problème de la préparation du gaz par l'emploi direct de cette matière première. Les détails complets que nous avons donnés sur les appareils de M. Mathieu dans les planches et dans la légende nous dispensent d'entrer ici dans d'autres développements; nous dirons seulement que l'alimentation des cornues y est rendue régulière au moyen d'une aiguille en fer qui se meut continuellement dans l'orifice par lequel la résine coule dans la cornue, et qui l'empêche de s'obstruer.

Certes, si jamais la résine présentait quelque chance de succès dans son emploi à la préparation du gaz d'éclairage, le procédé de M. Mathieu laisserait peu de chose à

désirer; il est étudié avec tous les soins convenables, et il est à regretter que le prix des matières premières ne permette pas d'en tirer un parti avantageux.

Pendant la décomposition de la résine ou de l'huile de résine en gaz, il se forme toujours une huile essentielle qu'on obtient en quantité d'autant plus considérable qu'on décompose plus de résine dans une même cornue. De là, deux inconvénients. On n'a pu jusqu'ici éviter qu'un seul des deux à la fois; ou bien, on peut réduire à de faibles proportions la quantité d'essence obtenue, et alors on est obligé d'employer un grand nombre de cornues; ou bien, on peut accroître la capacité des cornues, et alors on augmente la production de l'huile essentielle. Dans le premier cas, les frais d'établissement et d'usure de matériel sont plus grands; dans le second cas, on diminue la production de gaz pour une quantité égale de résine, et on obtient par compensation une proportion plus forte d'essence. On peut, il est vrai, tirer parti de ce produit dans la peinture et dans quelques autres usages. Nous pensons donc qu'une usine peu considérable n'en serait pas embarrassée; mais nous devons envisager cette question d'un point de vue plus élevé. Pour comparer le gaz de résine avec celui de la houille, nous devons examiner ce qui arriverait, à Paris par exemple, si quelques usines, alimentant plusieurs milliers de becs chacune, employaient la résine. Dans ce cas, nous craignons que l'huile essentielle ne perdît la plus grande partie de sa valeur, par suite du manque de débouchés. En principe, l'huile essentielle obtenue dans la préparation du gaz de résine, doit donc être regardée comme un produit d'une valeur douteuse et sa production comme un inconvénient.

Enduits hydrofuges.

4072. Tout le monde connaît l'heureuse application des corps gras, faite pour la première fois à la coupole du Panthéon, par MM. D'Arcet et Thénard. Depuis trente ans que l'enduit hydrofuge qui recouvre l'intérieur de cette coupole a été posé, la peinture de Gros n'a pas subi la moindre altération.

L'enduit qui fut employé dans cette occasion était composé d'une partie de cire et de trois parties d'huile de lin, cuite avec un dixième de son poids de litharge. La pierre

fut d'abord grattée au vif, puis on la dessécha aussi complètement que possible, au moyen d'un réchaud de doreur. Le mastic fondu fut appliqué à une température de 100°, au moyen de larges pinceaux, et on en superposa plusieurs couches, jusqu'au refus de la pierre.

MM. Thénard et D'Arcet ont appliqué avec succès cet enduit sur le plâtre : ce dernier peut, après l'opération, être exposé à la pluie sans se détériorer; seulement, il faut avoir soin de ne pas trop chauffer le plâtre, car il perdrait son eau et par suite une partie de sa solidité.

On peut faire l'enduit avec une partie d'huile de lin cuite avec 1/10 de son poids de litharge et deux parties de résine. Pour l'application, la résine est fondue dans l'huile lithargirée, en employant une chaudière de fonte, et en ménageant le feu, afin que la matière ne se boursouffle pas trop dans le commencement.

Six couches successives de ce dernier enduit furent appliquées sur le plâtre; la dépense, non compris la main-d'œuvre, fut de 80 centimes par mètre carré; elle serait moindre sur la pierre, par la raison qu'il y aurait moins d'enduit absorbé.

MM. Thénard et D'Arcet imaginèrent de colorer les enduits destinés aux statues de plâtre avec divers sels métalliques qui devaient donner à ces dernières l'apparence du bronze ou des autres métaux qui servent quelquefois à couler les objets d'art.

Ils commencèrent à préparer un savon neutre, au moyen de l'huile de lin pure et de la soude caustique; le savon, séparé de la lessive au moyen d'une forte dissolution de sel marin, est mis à égoutter, puis pressé pour en exprimer toute la lessive. On le dissout alors dans de l'eau distillée, et la dissolution chaude est passée à travers un linge fin.

D'un autre côté, on dissout et on filtre un mélange de 80 parties de sulfate de cuivre, et de 20 de sulfate de fer du commerce; la liqueur est portée à l'ébullition dans une bassine en cuivre, et on y ajoute, peu à peu, la dissolution de savon obtenue plus haut, jusqu'à ce que la dissolution métallique soit complètement décomposée; on ajoute alors une nouvelle quantité de la dissolution métallique, on agite de temps en temps en portant la liqueur à l'ébullition. Le savon précipité sous forme de flocons se trouve ainsi lavé

dans un excès de sulfate; on le lave ensuite à l'eau bouillante, puis à l'eau froide; on l'égoutte et on le sèche autant que possible en le comprimant dans un linge. Ce savon, ainsi préparé, sert à donner la couleur à la composition hydrofuge.

On prend pour former l'enduit :

Huile de lin cuite.............	300 gram.
Savon préparé comme nous venons de le dire.....................	160
Cire blanche pure...............	100

Il ne reste plus qu'à appliquer ce mélange; on le fond au bain-marie, dans un vase de faïence, puis on l'applique sur le plâtre chauffé au préalable dans une étuve.

On peut varier à l'infini les nuances du savon en mettant plus ou moins de sulfate de cuivre ou de sulfate de fer. Ce dernier seul donnerait une teinte rouge brun. Avec d'autres sels métalliques, on pourrait en modifier la couleur, et même la changer complètement.

D'après des expériences nombreuses, il paraîtrait que pour enduire un mètre carré de surface d'un plâtre ayant une épaisseur uniforme de 0,012, il faudrait à peu près 2 kil. $^1/_2$ de la composition; le kil. revient à peu près à 4 francs.

CHAPITRE XIV.

MATIÈRES ANIMALES NEUTRES.

4073. Parmi les matières organiques, il en est quelques unes qui sont azotées, neutres, incristallisables, organisées ou susceptibles de l'être, décomposables au feu, putrescibles, assimilables et par conséquent nutritives. Quoique ces matières se retrouvent dans les plantes, quoiqu'elles y prennent essentiellement naissance, leur prédominance dans les animaux leur a fait donner le nom de matières animales neutres.

Les matières qui constituent ce groupe sont peu nombreuses, et bien que dans ces dernières années elles aient été soumises à un examen attentif, sous le point de vue

chimique, c'est surtout pour le physiologiste qu'elles présentent un vif intérêt.

Parmi ces substances, il en est trois qui possèdent un grand nombre de propriétés communes et qui méritent toute notre attention par leur présence dans tous nos tissus ou dans tous nos aliments essentiels : ce sont la *fibrine* et l'*albumine* qui constituent les matériaux solides du sang les plus abondants, et la *caséine* qui forme le principe azoté du lait des animaux. Nous y joindrons la *vitelline* qui forme la partie azotée du jaune de l'œuf, la gélatine et la chondrine, produits remarquables, qui prennent naissance lorsqu'on fait bouillir les os ou les cartilages avec de l'eau ; nous terminerons enfin l'histoire de ces composés par l'étude de la glutine que l'on rencontre dans la plupart des céréales et par celle des matières azotées qu'on retire des amandes et des semences des légumineuses.

Soumises à la distillation sèche, ces substances donnent, outre les produits ordinaires que fournissent les matières végétales, du carbonate d'ammoniaque en grande abondance ; de l'acétate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque en moindre proportion ; une huile épaisse, noire et fétide, contenant plusieurs substances huileuses qui se comportent comme de véritables bases ; enfin, on obtient comme résidu un charbon caverneux très brillant et difficile à incinérer. Berthollet, qui le premier examina avec soin les produits provenant de ces distillations, y signala la présence d'une matière acide particulière, qu'il désignait sous le nom d'acide zoonique.

Sous l'influence simultanée de l'air, de l'eau et d'une température favorable, les éléments de ces matières se dissocient pour donner naissance à des composés plus simples ; il se développe dans cette réaction une multitude d'animalcules microscopiques de la forme la plus simple, véritables globules mouvants ; bientôt ceux-ci se détruisent à leur tour. Ces réactions sont accompagnées d'une odeur infecte ; de là, le nom de fermentation putride donné à la décomposition qui se produit dans ces circonstances.

Suffisamment chauffées au contact de l'air, elles se boursoufflent et s'enflamment en répandant beaucoup de fumée; il se dégage, en outre, une odeur particulière et dés-

agréable qui est commune à tous ces produits. Le chlore les précipite. L'hydrogène, l'azote et le carbone sont sans action sur elles; on ne connaît pas la manière d'agir des autres corps simples.

Les dissolutions alcalines concentrées et bouillantes les détruisent en produisant de nouveaux composés que nous étudierons plus loin sous les noms de protide et d'érytroprotide; il se dégage de l'ammoniaque en abondance, et il se forme de l'acide carbonique et de l'acide formique. Lorsqu'au lieu d'employer les alcalis en dissolution, on les prend à l'état solide, il se forme, sous l'influence d'une température élevée, des cyanures alcalins. Nous verrons comment on peut mettre cette propriété à profit pour la préparation du bleu de Prusse.

Les acides faibles, tels que les acides carbonique, borique, ainsi que la plupart des acides métalliques, sont sans action sur les substances qui nous occupent. Les acides forts s'unissent avec elles ou en opèrent la décomposition.

Parmi ces acides, il en est un dont l'action est remarquable; c'est l'acide chlorhydrique concentré, qui, d'après la remarque de M. Caventou, possède la propriété de dissoudre les substances azotées qui appartiennent à ce groupe, en développant bientôt une couleur d'un bleu violacé très intense et très riche.

Lorsqu'on met l'acide sulfurique en contact à froid avec les matières de nature albumineuse, on obtient deux combinaisons différentes, suivant que l'acide est concentré ou dilué; celle qu'on obtient dans le premier cas renferme deux fois plus d'acide sulfurique que l'autre.

Lorsqu'on opère avec de l'acide dilué et qu'on fait intervenir la chaleur, les résultats sont tout différents; une portion de l'azote de la matière organique passe à l'état d'ammoniaque et se combine sous cette forme à l'acide sulfurique; on obtient en même temps trois produits solides azotés, dont l'un, que M. Braconnot a désigné sous le nom de Leucine, est susceptible de cristalliser; nous reviendrons en détail sur ces composés.

Lorsqu'on traite la fibrine, l'albumine, la caséine, les muscles, etc., par l'acide azotique, il se forme un corps jaune, insoluble dans l'acide employé. Cet acide avait été désigné par Fourcroy et Vauquelin, qui l'observèrent

les premiers, sous le nom d'acide jaune. M. Mulder, qui s'est occupé avec soin de son étude dans ces derniers temps, s'est assuré que l'acide jaune est un produit complexe, dont la partie la plus abondante est constituée par un acide azoté, l'acide *xanthoprotéique*.

PROTÉINE.

4074. C'est sous ce nom que M. Mulder a désigné la partie essentielle des matières albuminoïdes. Associée à différents sels, ainsi qu'à des quantités variables de soufre et de phosphore, la protéine constituerait la caséine, la fibrine, l'albumine, et probablement encore d'autres principes de l'économie animale.

Cette matière existe évidemment dans les végétaux, où tout indique qu'elle prend naissance pour passer dans les animaux. Du moins est-il qu'on peut, au moyen de la fibrine, de l'albumine et de la caséine végétale qui, comme nous le démontrerons plus tard, sont identiques avec les mêmes produits tirés du règne animal, obtenir une substance qui possède les propriétés et la composition de la protéine.

Cette matière peut s'obtenir pure à l'aide des procédés suivants. On prend de l'albumine ou de la caséine qu'on traite successivement par l'eau, l'alcool et l'éther, afin de les débarrasser de matières extractives et de graisse. A l'aide de l'acide chlorhydrique dilué, on les dépouille en grande partie des sels terreux. On dissout ensuite la matière ainsi traitée dans une lessive de potasse moyennement concentrée, maintenue à une température d'environ 50°. Il se forme par ce moyen une petite quantité de sulfure de potassium et de phosphate de potasse, aux dépens du soufre et du phosphore existants dans la matière organique. En ajoutant enfin un léger excès d'acide acétique faible à la dissolution alcaline, il se précipite une matière gélatineuse qu'on jette sur un filtre, et qu'on lave aussi longtemps que l'eau qui passe contient encore des traces d'acétate de potasse, ce dont il est facile de s'assurer en évaporant une petite quantité de l'eau de lavage sur une lame de platine.

Par la dessiccation, les flocons précédents se contractent, prennent une couleur d'un jaune grisâtre, et forment une masse dure, cassante et facile à réduire en poudre.

La protéine pure est inodore et insipide; elle attire assez rapidement l'humidité atmosphérique. Un peu au dessus de 100 degrés, elle perd toute son eau hygrométrique. Chauffée graduellement, elle fond, puis se décompose presque aussitôt, en donnant les produits que fournissent à la distillation les matières azotées neutres elles-mêmes. On obtient pour résidu un charbon poreux, qui, à l'air libre, brûle assez rapidement et sans résidu.

La protéine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. Par une ébullition prolongée au milieu de l'eau, elle finit par se dissoudre complètement. La protéine se combine tant avec les acides qu'avec les bases. Elle se dissout dans les acides dilués et forme avec eux des combinaisons neutres, insolubles ou peu solubles dans un excès d'acide. Le cyanoferrure jaune et le cyanoferrure rouge, l'acide tannique et les alcalis précipitent la protéine de ses combinaisons avec les acides. Le cyanoferrure de potasse peut être considéré comme un bon réactif pour déceler la présence de la protéine. Dans les solutions alcalines de cette matière, le précipité ne se produit qu'après l'addition d'un acide.

4075. L'acide chlorhydrique concentré à l'air libre, à froid, ou mieux sous l'influence d'une très douce chaleur, dissout la protéine et donne une liqueur d'un beau bleu indigo. Si l'on porte le liquide à l'ébullition, il noircit, laisse déposer une matière noire analogue à l'acide ulmique, et il reste du chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec la protéine, la gonfle et produit une gelée volumineuse. Traitée par l'eau froide, elle se sépare de l'acide sulfurique en excès, et laisse une masse contractée acide, qui devient dure par la dessiccation et ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'alcool. Cette matière se dissout dans les alcalis et forme des composés que M. Mulder désigne sous le nom de sulfo-protéates; donnant le nom d'acide sulfo-protéique à la combinaison précédente, qui se représente par la formule

$$C^{80}\,H^{60}\,Az^{10}\,O^{12},\ SO^3$$

En instillant de l'acide sulfurique dans une dissolution de protéine dans le vinaigre, on obtient un précipité blanc,

qui contient moitié moins d'acide. L'acide hydrochlorique se comporte de la même manière. Par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, la protéine prend une couleur pourpre.

La protéine est précipitée par le tannin. Le précipité est blanc; il se colore par la dessiccation. Ce composé renferme, d'après M. Mulder, $C^{80} H^{60} Az^{10} O^{12}$, $C^{36} H^{16} O^{12}$, c'est à dire un atome de protéine et un atome d'acide tannique.

La protéine se combine avec les alcalis en formant des combinaisons solubles; avec les oxydes proprement dits, elle produit des composés qui sont insolubles.

Lorsqu'on traite la protéine par un excès d'hydrate de potasse à une douce chaleur, elle se décompose en dégageant une grande quantité d'ammoniaque. Quand la décomposition est complète, on trouve la potasse combinée aux acides carbonique et formique; la liqueur renferme trois substances particulières que nous décrirons plus loin.

La protéine possède la composition suivante :

	Mulder, moyenne d'analyses.	Dumas et Cahours, moyenne d'analyses.
Carbone	55,2	54,94
Hydrogène	7,0	7,10
Azote	15,9	15,93
Oxygène	21,9	22,02
	100,0	100,00

Tant que son poids atomique n'aura pu être fixé d'une manière rigoureuse, on ne pourra admettre que des formules plus ou moins probables pour représenter sa composition. Cependant, voici celle qui se rapproche le plus des analyses :

$$C^{80} H^{60} Az^{10} O^{12}$$

Cette formule a l'avantage de représenter en même temps la composition de quelques produits dont la protéine fait partie. En formulant la protéine par $C^{96} H^{74} Az^{12} O^{15}$, on représente très bien son analyse aussi, et sa formule demeure comparable à celle du sucre, de l'amidon et de quelques autres composés ternaires élémentaires.

Quand on dirige un courant de chlore dans le blanc d'œuf mêlé d'eau, il se forme bientôt un précipité en flocons blancs, qui se dépose au milieu du liquide éclairci.

Ce précipité lavé ne perd pas l'odeur d'acide chloreux qu'il exhale ; mis à l'étuve, il se contracte, laisse exsuder l'eau, et fournit par la dessiccation une matière jaune paille.

M. Mulder, qui en a fait une étude attentive, pense que le chlore opère dans ce cas la décomposition de l'eau; qu'il se forme de l'acide chlorhydrique, qui retient en dissolution un peu de matière brune ; et de l'acide chloreux, qui se combine avec de la protéine intacte, pour former le précipité blanc. Celui-ci renferme :

Carbone............	48,8
Hydrogène.........	6,2
Azote..............	14,1
Chlore.............	6,7 à 7,4
Oxygène...........	24,2
	100,0

On peut remplacer ce nombre par la formule C^{80} H^{60} Az^{10} Ch^2 O^{15}, qui se dédouble en un atome de protéine et un atome d'acide chloreux.

Quoi qu'il en soit de sa nature, ce composé est jaune paille, gras au toucher, insoluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'eau. Il se dissout dans les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique concentrés, sans les colorer.

Il se dissout dans l'eau de baryte.

Avec l'ammoniaque, il donne un dégagement d'azote. La dissolution, évaporée à sec, reprise par l'eau bouillante et précipitée par l'alcool, donne une poudre jaune, floconneuse, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est précipitée par l'acide sulfurique, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, le perchlorure de fer, l'acétate de cuivre.

Ce composé, qui ne renferme plus de chlore, paraît avoir pour formule C^{60} H^{60} Az^{10} O^{15}.

L'action du chlore donne exactement les mêmes résultats, soit qu'on agisse sur la protéine du blanc d'œuf, soit qu'on opère sur la caséine du lait ou la fibrine du sang.

FIBRINE.

4076. On désigne sous ce nom l'un des matériaux solides du sang, celui qui détermine sa coagulation.

La fibrine s'obtient sans difficulté, en fouettant le sang avec un balai à la sortie des vaisseaux. Bientôt, elle s'attache aux brins du balai, sous la forme de filaments amorphes et fibreux, tandis que le sang demeure désormais incoagulable. Détachée du balai, la fibrine se montre colorée en rouge; mais si on la soumet à des lavages à grande eau, elle reste bientôt incolore ou grisâtre, sa couleur étant due à du sang interposé.

Vient-on à laisser le sang livré à lui-même, au sortir de la veine, il se coagule spontanément. Alors, la fibrine qui forme ce coagulum emprisonne dans ses mailles tous les globules du sang. Mais, en coupant le caillot en tranches minces, qu'on place sur un tamis et qu'on soumet à d'abondants lavages, en laissant tomber un filet d'eau sur elles, les globules sont détruits ou entraînés peu à peu, tandis que la fibrine reste intacte sur le tamis.

Ainsi préparée, la fibrine retient de l'eau, des matières grasses et des sels. Par la dessiccation à 120 ou 140°, on peut lui enlever son eau. L'alcool ou l'éther bouillants s'emparent des matières grasses qu'elle renferme. Les acides faibles la débarrassent d'une partie des sels qu'elle contient.

La fibrine, après avoir été débarrassée par l'alcool ou l'éther de la graisse qu'elle retient toujours après sa macération dans l'eau, perd par la dessiccation environ les trois quarts de son poids. Elle devient ainsi un peu jaunâtre, dure et cassante, mais n'acquiert de transparence que lorsque la graisse en a été complètement extraite. Elle se ramollit dans l'eau, qui lui rend son apparence première et presque son poids. Elle n'a ni odeur, ni saveur.

La chaleur ne l'altère qu'autant qu'elle commence à se décomposer; alors elle entre en fusion, se gonfle beaucoup, prend feu et brûle avec une flamme brillante et fuligineuse, en laissant un charbon poreux et brillant. A la distillation sèche, elle donne les produits ordinaires de la distillation des matières organiques azotées. Le charbon brûle avec difficulté et se réduit en une cendre d'un gris blanchâtre, qui fait en-

viron deux tiers ou un pour cent du poids de la fibrine sèche. Cette cendre n'est ni acide, ni alcaline; elle laisse des traces de silice, après avoir été dissoute dans l'acide hydrochlorique. Elle est composée principalement de phosphate de chaux, d'un peu de phosphate de magnésie, et d'une très faible trace de fer. La cendre n'est même jamais ferrugineuse, quand la fibrine a été bien purifiée. Avant la combustion, les principes constituants de la cendre ne sont pas extraits par les acides, comme s'ils appartenaient à la composition chimique de la fibrine.

La fibrine est insoluble, tant dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Une ébullition prolongée avec de l'eau la contracte, la durcit et finit par la rendre friable. Pendant qu'elle subit cette altération, l'eau qui distille possède l'odeur et les propriétés d'une dissolution ammoniacale.

Le liquide qui reste dans la cornue devient légèrement opalin et retient en dissolution une substance nouvelle qui s'est formée aux dépens de la fibrine. Si l'on évapore la dissolution filtrée, elle laisse une masse solide, cassante, d'un jaune pâle, douée de l'odeur du bouillon de viande et susceptible de se redissoudre dans l'eau. Elle ne se prend en gelée à aucun degré de concentration, et l'infusion de la noix de galle la précipite en flocons isolés, qui, par la chaleur, ne se réunissent point en une masse élastique, comme le précipité obtenu par la gélatine et l'infusion de noix de galle. La matière soluble, sapide, dans laquelle la fibrine se convertit en partie par l'ébullition, n'est donc point de la gélatine. Par sa composition, elle en diffère en effet d'une manière très notable et se rapproche plutôt de la chondrine. La portion de la fibrine, qui reste sans se dissoudre, a perdu tous les caractères de cette substance; elle ne se prend plus en gelée par les acides ou les alcalis, et elle ne se dissout plus dans le vinaigre ou dans l'ammoniaque caustique; elle possède exactement la composition et les propriétés de l'albumine coagulée.

Cette expérience établit une ligne de démarcation fort tranchée entre la fibrine et l'albumine ou la caséine. En effet, ces deux dernières matières ne se dédoublent pas de la sorte par l'ébullition avec de l'eau. Il ne faut pas perdre de vue cette remarque dans ce qui va suivre, car la fibrine peut agir dans beaucoup de cas en masse, et dans certaines

circonstances, au contraire, elle donne naissance à des phénomènes ou à des produits qui appartiennent à la protéine qu'elle renferme et qu'elle peut abandonner. Comme la fibrine peut fournir ainsi près de 80 p. 0/0 de protéine, une expérience superficielle est loin de suffire pour apprendre si le phénomène observé se rapporte à la fibrine en masse ou à la protéine qui en dérive.

4077. L'eau oxygénée est bientôt décomposée par la fibrine encore humide; celle-ci dégage du gaz oxygène et convertit le peroxyde d'hydrogène en eau, sans pour cela changer elle-même de composition. Si la quantité de fibrine qu'on introduit dans le liquide est très grande, l'action s'exerce avec dégagement de chaleur. Cette action n'est point particulière à la fibrine libre; elle est produite, à un plus ou moins haut degré, par un grand nombre de tissus organiques. Les autres matières azotées neutres ne l'exercent pas, du moins dans leur état libre.

Si l'on verse des acides minéraux ou même organiques, pourvu qu'ils soient puissants et concentrés sur cette substance, elle se gonfle, devient gélatineuse et transparente. L'acide nitrique fait exception.

L'acide sulfurique concentré étant mis en contact avec la fibrine sèche, elle se gonfle et prend l'aspect d'une gelée jaune qui ne se dissout pas dans l'acide en excès. L'opération est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui, lorsqu'on opère sur une quantité trop considérable, détermine la décomposition mutuelle des deux corps; il se développe de l'acide sulfureux, et la masse se colore en noir. A froid, l'acide et la fibrine ne se décomposent pas. Si l'on délaye la masse gélatineuse acide dans de l'eau, la gelée se réduit instantanément à un volume inférieur à celui que possédait la fibrine, avant qu'elle eût été pénétrée d'acide.

Si l'on verse sur de la fibrine fraîche de l'acide sulfurique étendu de cinq à six fois son poids d'eau, elle se contracte et donne une combinaison d'acide sulfurique et de fibrine. L'acide sulfurique étendu ne dissout pas la fibrine; il retient seulement en dissolution une substance qui, après la saturation de l'acide, n'est précipitée ni par les alcalis ni par le prussioferrate de potasse, mais qui l'est par la teinture de noix de galle. La potasse caustique en dégage de l'ammoniaque. Ces réactions indiquent que l'acide s'est chargé d'une matière analogue à celle qui est produite par l'ébulli-

tion de la fibrine dans l'eau. La fibrine contractée à froid par l'acide sulfurique étendu, étant lavée avec de l'eau, devient peu à peu transparente, se gonfle de manière à produire une gelée, et se dissout complètement dans une nouvelle quantité d'eau. Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique étendu dans la dissolution, la fibrine se précipite.

4078. L'acide nitrique s'unit à la fibrine, qu'il contracte et qu'il teint en jaune. A froid, et quand il est étendu d'eau, il forme avec elle deux combinaisons. Mais, si l'on fait digérer ensemble l'acide nitrique et la fibrine, il se dégage continuellement du gaz azote; l'acide devient jaune, et la fibrine se convertit en une masse de couleur citrine, qui par le lavage passe au jaune orangé, sans se dissoudre. Le principal produit de cette réaction est l'acide *xanthoprotéique*. On ne l'obtient à l'état de pureté parfaite qu'en le faisant bouillir d'abord avec de l'eau, et ensuite avec de l'alcool, afin de le priver entièrement de matière grasse.

L'acide pur est jaune orangé, pulvérulent, inodore et insipide; néanmoins, il rougit le papier de tournesol humide. Par la distillation, il se décompose en donnant des produits ammoniacaux, une huile fétide, et laissent un charbon facile à incinérer. L'eau froide ne le dissout pas. L'eau bouillante en dissout un peu qu'elle abandonne par le refroidissement.

L'acide xanthoprotéique paraît se combiner aux acides. Il forme, avec les alcalis, des sels rouge foncé, solubles, d'où on le précipite sans altération, par un acide minéral quelconque. Par l'ébullition avec un excès de potasse, il se décompose entièrement en donnant des produits qui n'ont pas été examinés.

D'après M. Mulder, l'acide libre renferme :

C^{68}	2597,6	51,65
H^{52}	325,0	6,45
Az^{8}	708,0	14,07
O^{14}	1400,0	27,83
	5030,6	100,00

L'analyse des sels de baryte et de plomb séchés à 130° a fourni à ce chimiste des résultats qui l'ont conduit à admettre les formules suivantes pour la composition de ces sels.

$$C^{68}\ H^{50}\ Az^{8}\ O^{13},\ BaO.$$
$$C^{68}\ H^{48}\ Az^{8}\ O^{12},\ PbO.$$

L'acide libre contiendrait deux atomes d'eau.

Les xanthoprotéates neutres sont jaune orangé; ceux qui contiennent un excès d'acide sont plus ou moins rouges. Les sels solubles se préparent directement au moyen de l'acide et des bases. Les sels insolubles s'obtiennent par double décomposition. Aucun de ces sels n'est susceptible de cristalliser.

4079. L'acide phosphorique, à un atome d'eau, exerce sur la fibrine une action exactement semblable à celle de l'acide sulfurique. Dans l'acide phosphorique à trois atomes d'eau, la fibrine se gonfle, de manière à prendre l'aspect d'une gelée; mais celle-ci est soluble dans l'eau, sans qu'un excès d'acide la précipite ou diminue sa solubilité.

L'acide acétique concentré imbibe la fibrine sur le champ et la convertit en une gelée incolore, qui se dissout aisément dans l'eau chaude, surtout s'il s'agit de la fibrine d'un jeune animal, car on observe à cet égard une différence essentielle entre la fibrine du veau et celle du bœuf. Lorsqu'on évapore la dissolution à une douce chaleur, elle se couvre d'une pellicule et prend ensuite l'aspect d'une gelée, qui, en se desséchant, perd la plus grande partie de l'acide acétique; la fibrine reste opaque, insoluble dans l'eau, tant froide que chaude. Si l'on mêle une dissolution de fibrine dans l'acide acétique avec un autre acide, on voit naître un précipité, formé par l'union du nouvel acide avec la fibrine. Verse-t-on, au contraire, un alcali caustique dans la dissolution, la fibrine se précipite d'abord, mais elle se redissout ensuite quand on ajoute un excès du réactif employé pour effectuer sa précipitation.

L'acide hydrochlorique concentré gonfle la fibrine sèche, en peu d'instants; elle prend la forme d'une gelée qui se résout peu à peu en un liquide d'un bleu foncé. Il ne se dégage aucun gaz. Si l'on étend d'eau la liqueur bleue, il s'y forme un précipité blanc, combinaison de fibrine et d'acide hydrochlorique. Celle-ci se prend en gelée après qu'on lui a enlevé son excès d'acide par le lavage, se dissout ensuite dans l'eau, et se précipite de la liqueur, quand on y ajoute de l'acide hydrochlorique.

La liqueur acide bleue, précipitée par l'eau, conserve sa couleur, après qu'on en a séparé le précipité par la filtration. Elle ne précipite plus par l'addition de nouvelles quantités d'eau. Quand on sature l'acide au moyen de l'ammoniaque, la couleur disparaît, et si l'on ajoute de l'alcali en excès, le liquide ne prend qu'une teinte jaune.

4080. Les phénomènes sont tout différents lorsqu'on fait agir l'acide très étendu sur la fibrine humide.

En effet, si, d'après MM. Bouchardat et Sandras, on prend, soit de la fibrine obtenue par le battage du sang, soit un morceau d'un muscle, et qu'on les place dans dix fois leur poids d'une liqueur contenant $0^{g},634$ d'acide chlorhydrique pour un litre d'eau, on observe qu'après environ douze heures de contact à la température ordinaire, la fibrine se gonfle, se distend et se prend en gelée. Si la gelée est étendue d'eau distillée, puis jetée sur un filtre, il passe un liquide présentant l'analogie la plus complète avec le liquide provenant de la digestion de la fibrine. Le premier, comme le second, se coagule par la chaleur, précipite également par le prussiate de potasse, et, chose qui paraît paradoxale, il précipite également par l'acide chlorhydrique, et le précipité ne se dissout que dans un excès de cet acide.

Il semblerait donc démontré, par ces expériences, que l'agent de dissolution de la fibrine, dans la digestion, est l'acide chlorhydrique. Et c'est, en effet, ce qu'avaient admis MM. Bouchardat et Sandras ; mais des recherches plus récentes, dues au docteur Blondlot, nous ont appris que le suc gastrique ne contient pas toujours de l'acide chlorhydrique libre, que la matière acide qu'il renferme est quelquefois du bi-phosphate de chaux, et que le phénomène de la digestion ne s'accomplit dans l'estomac qu'à la faveur d'une substance azotée de nature particulière, analogue à la diastase, et qui semble agir à la manière des ferments. Cette substance, qui vient d'être isolée tout récemment par M. Payen et à laquelle ce chimiste a donné le nom de Gasterase, peut, en effet, à très faible dose, dissoudre des quantités considérables d'aliments de nature fibrineuse.

Je rapporterai, à cette occasion, le résultat de quelques expériences que nous avons faites, M. Cahours et moi, sur

l'action dissolvante que des acides de nature diverse et très affaiblis peuvent exercer sur la fibrine. Nous avons reconnu que de l'eau tenant en dissolution un millième d'acide chlorhydrique et bromhydrique avait la propriété de gonfler la fibrine, même lorsqu'elle était restée longtemps en contact avec l'alcool ou lorsqu'elle avait été complètement séchée, et de la transformer en une gelée volumineuse et transparente, mais sans opérer sa dissolution. Dans l'espace de quarante-huit heures, rien ne s'est dissous, mais si on ajoute à la liqueur chlorhydrique quelques gouttes de suc gastrique, on voit la fibrine disparaître complètement dans l'espace de deux à trois heures au plus, la température étant de 14 à 15°. Si la température est portée à 35 ou 36°, la dissolution s'effectue d'une manière bien plus rapide. La présure produit le même effet.

L'eau, contenant un millième de son poids d'acide acétique, gonfle la fibrine et lui communique bien quelque transparence, mais elle agit beaucoup plus lentement que les acides précédents. Pour opérer la dissolution de la fibrine, il faut encore ajouter quelques gouttes de suc gastrique; mais il faut au moins trente à quarante heures pour que la dissolution soit complète.

L'acide phosphorique, à trois équivalents d'eau, se comporte d'une manière analogue, quand il est très dilué.

L'acide sulfurique, au contraire, paraît n'exercer aucune action.

Le liquide qui contient la fibrine ainsi modifiée donne, par l'évaporation, une substance d'un blanc jaunâtre, ayant l'apparence d'une gomme, soluble dans l'eau froide, non coagulable par la chaleur ; elle est précipitée de sa dissolution aqueuse par les acides nitrique, phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, etc., ainsi que par l'alun et l'acide tannique.

Chose assez remarquable, cette substance, séchée à 120° dans le vide sec, donne à l'analyse des nombres qui sembleraient indiquer qu'elle dérive de la protéine, radical de toutes ces matières, qui aurait fixé une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau.

Il faut donc admettre que la fibrine, sous ces diverses influences, se sépare en ammoniaque et en protéine. Le

premier sature les acides; la protéine s'empare des éléments de l'eau.

La fibrine se combine par voie de double décomposition avec les deux acides prussio-ferriques. Si l'on mêle une dissolution de fibrine dans l'acide acétique avec une dissolution de prussioferrate de potasse jaune, il se forme un précipité blanc, qui se redissout d'abord, mais qui bientôt après devient permanent.

Les acides étendus ne le dissolvent pas; mais les alcalis, et même l'ammoniaque, le décomposent. Ils se combinent avec l'acide prussio-ferrique, et la fibrine, qui prend d'abord la forme de gelée, se dissout ensuite.

La dissolution de fibrine dans le vinaigre donne, avec une dissolution de prussioferrate rouge de potasse, un précipité citrin, qui disparaît dans les premiers moments, et qui est beaucoup plus soluble dans l'eau que le précédent.

4081. La fibrine se dissout dans la potasse caustique, même quand cet alcali est très étendu. Elle se gonfle considérablement d'abord et prend l'aspect d'une gelée qui, à une température de 50 à 60°, se dissout, peu à peu, en produisant une liqueur jaunâtre, un peu trouble, qui s'éclaircit par la filtration. Un acide, tel que l'acide acétique ou hydrochlorique, dégage de la liqueur, surtout quand elle est chaude, de l'acide sulfhydrique. La liqueur alcaline étant mise dans un vase d'argent, ce dernier ne tarde pas à noircir, par la formation d'une légère couche de sulfure d'argent. La fibrine peut saturer l'alcali assez complètement pour faire perdre à la liqueur toute réaction alcaline; il suffit qu'on ait saturé l'excès d'alcali avec l'acide acétique et ajouté assez de celui-ci pour qu'une partie de la fibrine se précipite. La potasse n'entre qu'en très faible proportion dans le composé. Cette combinaison possède quelques unes des propriétés de l'albumine liquide; elle se convertit, par la dessiccation, en une masse jaune pâle transparente, fendillée, qu'on peut conserver longtemps sans qu'elle s'altère. Au contact de l'eau, elle se gonfle et se convertit en gelée, puis elle se dissout si on ajoute une plus grande quantité d'eau et qu'on chauffe. La dissolution est précipitée par les acides. Le précipité, formé par l'acide acétique dans la dissolution précédente, présente sensiblement la même composition que la fibrine. Cette matière ne semble donc pas avoir éprouvé d'altéra-

tion dans ces circonstances. Le précipité est redissous par l'acide acétique et par l'acide phosphorique à trois atomes d'eau.

Lorsqu'on traite la fibrine par la potasse caustique concentrée, et qu'on fait digérer le tout à une douce chaleur, il se dégage un peu d'ammoniaque, et la fibrine se transforme en protéine qui reste unie à l'alcali. Les acides précipitent de cette dissolution la protéine, qui n'est plus susceptible de se prendre en gelée avec l'acide acétique, ni de se dissoudre dans cet acide.

L'ammoniaque caustique se comporte avec la fibrine de la même manière que la potasse, d'après Berzélius, mais l'action est bien lente, et la décomposition de la matière à peine sensible.

4082. Le nitrate de potasse et le sulfate de soude ajoutés en certaine quantité dans le sang pendant qu'il coule du corps de l'animal, l'empêchent de se coaguler. Suivant Arnold, la fibrine encore humide se dissout dans une dissolution concentrée de sel ammoniac.

Ces propriétés ont fait naître, dans ces dernières années, une discussion pleine d'intérêt. M. Berzélius avait annoncé depuis longtemps que les matières albumineuses devaient être considérées comme ayant la même composition, et comme étant probablement isomériques. Cette identité de l'albumine, de la fibrine et de la caséine était déjà regardée, en effet, comme très vraisemblable, quand M. Denis fit connaître quelques expériences propres à la mettre hors de doute.

D'après M. Denis, la fibrine dissoute par l'eau, chargée de quelques sels neutres, reproduit un liquide doué de toutes les propriétés de l'albumine liquide. Seulement, pour réussir à en opérer la dissolution, il faut opérer sur de la fibrine extraite du sang veineux et provenant de sa coagulation spontanée. Le coagulum, coupé en tranches minces et lavé jusqu'à complet épuisement de la fibrine, se dissout facilement et en entier dans les dissolutions salines. Au contraire, la fibrine obtenue par le battage, et surtout celle qui provient du sang artériel, se dissolvent très imparfaitement, ou même pas du tout.

La liqueur propre à opérer cette dissolution doit être composée de la manière suivante :

Fibrine humide....	150
Nitre.............	50
Soude............	5
Eau..............	300

Faites digérer à 36 ou 40 degrés.

On obtient ainsi une liqueur coagulable par la chaleur, à la manière de l'albumine liquide.

Il est de toute évidence que si l'on peut extraire de la fibrine une très grande quantité d'albumine ou de protéine, rien n'empêche cette protéine de prendre la forme de l'albumine liquide dans une dissolution de sels neutres. L'expérience de M. Denis n'en aurait pas moins d'importance aux yeux du physiologiste.

Mais elle ne démontre pas l'identité absolue de la fibrine et de l'albumine, identité que la composition de ces deux corps et leurs propriétés ne permettent pas d'admettre.

Si l'on mêle de la fibrine, dissoute dans la potasse, avec des dissolutions de sels métalliques, elle se coagule; le précipité est une combinaison de fibrine avec l'oxyde métallique, et en même temps avec une certaine quantité de sel, lorsque celui-ci a été mis en excès. Quelques uns de ces précipités sont dissous par la potasse caustique. Si l'on précipite une dissolution neutre de fibrine dans la potasse, par une dissolution de bichlorure de mercure en excès, il se produit un précipité gélatineux, de couleur faiblement grisâtre, qui, après avoir été lavé et séché, devient transparent et ne présente aucune ressemblance avec la combinaison de fibrine et de chlorure de mercure.

Parmi les substances végétales, le tannin s'unit à la fibrine, qu'il précipite de ses dissolutions saturées, tant dans les acides que dans les alcalis; lorsqu'on le met en contact avec de la fibrine humide, il se combine avec elle, et de là résulte une masse dure, solide, qui est à l'abri de la putréfaction.

4083. La composition de la fibrine a été, dans ces dernières années, le sujet de recherches d'un grand nombre d'observateurs. Les résultats obtenus par les différents chimistes qui ont exécuté cette analyse peuvent s'exprimer en peu de mots. D'après MM. Mulder et Liébig, la fibrine serait absolument semblable à la caséine ou à l'albumine, quant à sa composition élémentaire. D'après M. Cahours et moi,

elle renferme, au contraire, un peu plus d'azote et un peu moins de carbone. Voici nos analyses :

FIBRINE.	De sang de mouton.	De sang de veau.	De sang de bœuf.	De sang de cheval.	De sang de chien.	De sang de chien nourri pendant 2 mois et demi avec de la viande.	De sang de chien nourri pendant 2 mois et demi avec du pain.	De sang d'homme
Carbone. . .	52,8	52,5	52,7	52.67	52,74	52,77	52,57	52,78
Hydrogène .	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96
Azote . . .	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78
Oxygène . .	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48
	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

M. Mulder a trouvé, en outre, dans cette substance 0,36 pour 0/0 de soufre, et 0,33 pour 0/0 de phosphore.

4084. Si nous revenons maintenant sur l'ensemble des propriétés de la fibrine, il demeure évident qu'aucune d'elles ne nous donne le moyen d'expliquer l'état sous lequel elle existe dans le sang. La fibrine n'a pu être ramenée à cet état par aucun procédé, jusqu'à présent. En effet, le sang renferme de la fibrine liquide et coagulable spontanément. Tout porte à penser que cette fibrine du sang n'y est pas en dissolution, mais qu'elle s'y trouve seulement dans un état de division extrême, qui se maintient tant que le liquide est en mouvement, mais qui, dans le liquide en repos, cesse presque tout à coup, par suite de la disposition qu'ont les particules de fibrine à se réunir en un réseau fibreux ou membraneux.

Le nitre, le sulfate de soude, etc., ajoutés au sang, retardent ou empêchent sa coagulation, par la même raison qu'ils sont propres à liquéfier la fibrine. Mais cette action paraît être accompagnée d'une destruction de la fibrine et d'un partage de ses éléments, qui la transformerait en protéine, chondrine et ammoniaque.

Une autre question se présente, et elle est fort sérieuse. D'où dérive la fibrine? Comment se forme-t-elle? Sans aucun doute, elle dérive de la protéine, et elle se forme par une oxydation partielle de ce produit. En effet, on peut facilement se convaincre que la fibrine se représente par de la protéine, unie à un corps qui pourrait en

dériver par une combustion partielle. Le calcul suivant ne laisse aucun doute à ce sujet.

Si on prend quatre atomes de protéine, représentés par

$$C^{384}\ H^{296}\ Az^{48}\ O^{60} = 4 \text{ at. de protéine;}$$

qu'on brûle $C^{18}\ H^{8}$

reste..... $C^{366}\ H^{288}\ Az^{48}\ O^{60}$ = fibrine.
Otant.... $H^{2}\ Az^{2}$, qui, avec H^{4} = ammoniaque,
ajoutant.. O^{2}, provenant de l'eau,

on a..... $C^{366}\ H^{286}\ Az^{46}\ O^{62}$
Retranchant $C^{288}\ H^{222}\ Az^{36}\ O^{45}$ = 3 at. protéine,

reste..... $C^{78}\ H^{64}\ Az^{10}\ O^{17}$ chondrine.

Ainsi, par une combustion partielle, la protéine peut fournir de la fibrine, qui, à son tour, sous l'influence de l'eau bouillante ou des forces digestives, pourra se convertir en ammoniaque, protéine et chondrine.

Bien entendu qu'en présentant ces formules je n'ai pas eu l'intention de les donner comme absolues, mais seulement comme propres à représenter le sens des phénomènes.

Si cette manière de caractériser la fibrine était confirmée par des recherches ultérieures, dans son sens général, on ne serait plus surpris de voir la fibrine se présenter dans beaucoup de circonstances à côté de l'albumine.

En effet, la fibrine se trouve non seulement dans le sang, mais aussi dans la chair des animaux. Je l'ai signalée dans le gluten des céréales. Vauquelin l'avait vue dans le suc laiteux du carica papaya, et M. Boussingault dans le lait de l'arbre de la vache.

Tous ces produits, renfermant en même temps de l'albumine, et étant d'ailleurs le siège d'une combustion plus ou moins active, la fibrine peut y prendre naissance par des combustions lentes et partielles de la protéine.

ALBUMINE.

4085. L'albumine est de la protéine unie d'une manière encore fort obscure à quelques traces de soufre et de phosphore. Sa composition et ses propriétés sont donc fort analogues à celles de la protéine.

On connaît l'albumine sous deux formes bien distinctes : liquide et miscible à l'eau en toutes proportions, telle qu'on la trouve dans le sang, le blanc d'œuf, etc.; solide et tout à fait insoluble, telle qu'on l'observe dans le blanc d'œuf cuit et dans le sang coagulé par la chaleur.

On a souvent confondu l'albumine cuite ou coagulée avec la fibrine; mais cette confusion ne peut pas durer longtemps, si on essaie la matière par l'eau bouillante, qui est réellement sans action sur l'albumine.

A l'état de dissolution, elle se trouve dans le sérum du sang, mêlée avec des sels de soude contenant un excès de base qu'on suppose former avec elle une sorte de composé salin; cependant, elle n'est pas tenue en dissolution par cette soude seulement, car on peut saturer exactement l'alcali au moyen de l'acide acétique, sans que l'albumine se précipite ou devienne insoluble ; la liqueur se trouble à la vérité, mais très faiblement.

On confond ordinairement l'albumine du sérum du sang avec le blanc d'œuf. Ces deux substances sont-elles identiques et se confondent-elles avec l'albumine qu'on rencontre dans les plantes? C'est ce qu'il est difficile de décider d'une manière absolue; cependant, il existe entre elles, d'après quelques chimistes, des différences prononcées. Ainsi, par exemple, l'éther et l'huile de térébenthine coagulent le blanc d'œuf d'après M. Chevreul, tandis que, suivant MM. Gmelin et Tiedemann, ils ne produisent rien de semblable avec le sérum du sang.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution concentrée d'albumine, on observe que de 63 à 65° elle devient opaline; à 75° la coagulation est complète et l'albumine présente la dureté du blanc d'œuf cuit. Ce phénomène a lieu, qu'on opère dans des vases ouverts ou fermés; d'où il faut conclure avec M. Chevreul que le blanc d'œuf coagulé retient la même quantité d'eau que le blanc d'œuf ordinaire.

M. L. Gmelin a observé le premier, et M. Wôhler a constaté plus récemment, que lorsqu'on place de l'albumine cuite avec de l'eau dans un tube de verre très résistant, fermé à la lampe, et qu'on porte ce tube à 150°, en élevant graduellement la température, l'albumine finit par se dissoudre et forme un liquide qui ne possède plus la propriété de se coaguler.

Lorsqu'au lieu d'employer une dissolution concentrée d'albumine, on prend au contraire une liqueur étendue, et qu'on la chauffe à 75°, la coagulation, bien qu'elle soit réelle, ne paraît pas s'opérer. Pour qu'elle devienne sensible, il faut porter le liquide à l'ébullition et le maintenir à cette température pendant quelque temps. Quoique plus pesante que l'eau, l'albumine vient, dans ce cas, se réunir à la surface sous forme d'écumes, rendue spécifiquement plus légère par les bulles d'air qui se dégagent du liquide, et qu'elle ramasse en se solidifiant. C'est par la formation de ce réseau d'albumine solide, filtre mobile, qui s'élève de tous les points du liquide à sa surface, qu'on s'explique l'emploi des matières albumineuses pour la clarification de certains liquides.

D'après Bostock, un mélange d'une partie d'albumine et de dix parties d'eau ne se coagule pas, mais devient laiteux; et un mélange d'une partie d'albumine et de mille parties d'eau prend encore une teinte opaline bien prononcée par l'ébullition.

4086. L'alcool mêlé avec l'albumine la coagule, et le caillot se trouve absolument dans le même état que celui qui provient de l'ébullition. L'éther et l'huile de térébenthine produisent le même effet, mais avec plus de lenteur.

Le chlore précipite l'albumine sous la fourme d'un composé blanc insoluble, contenant de la protéine et les éléments de l'acide chloreux. Le brôme se comporte de la même manière.

Les acides forment en général avec l'albumine des combinaisons insolubles. Les acides phosphorique monohydraté, nitrique et sulfurique se placent au premier rang. L'acide nitrique étendu forme avec l'albumine un précipité tellement insoluble qu'il permet de reconnaître des traces de cette substance.

Si, au lieu de prendre de l'acide nitrique ordinaire, on emploie de l'acide au maximum de concentration et de l'albumine sèche, elle est détruite avec formation d'un corps jaune qui renferme sans doute de l'acide xanthoprotéique.

L'acide phosphorique à un seul équivalent d'eau forme un abondant précipité dans la dissolution d'albumine. L'acide tri-hydraté n'en forme pas au contraire, et peut

même redissoudre le précipité produit par l'acide phosphorique monohydraté.

L'acide sulfurique étendu forme avec l'albumine un abondant précipité floconneux; si l'on fait usage d'un excès d'acide concentré, la chaleur qui se développe par le contact de l'acide et de l'eau suffit pour coaguler l'albumine.

L'acide acétique à un certain degré de concentration produit avec l'albumine un composé gélatineux qui se dissout quand la liqueur contient un excès d'acide; ce composé est également soluble dans l'eau.

L'acide chlorhydrique étendu forme également un précipité dans les dissolutions albumineuses; mais ce réactif est bien moins sensible que les acides nitrique et phosphorique monohydraté. Concentré, cet acide dissout l'albumine à l'aide d'une douce chaleur en donnant, comme avec toutes les matières qui contiennent le radical protéique, une liqueur d'un beau bleu violacé.

Les bases agissent de différentes manières sur l'albumine, suivant leur concentration et la température.

Si l'on met une dissolution concentrée d'albumine en contact à froid avec une dissolution également concentrée de potasse ou de soude, il se forme une combinaison qui se prend en masse tremblante tout d'un coup et qui présente l'aspect d'une gelée. Si l'on étend la masse d'eau, elle se dissout, et si on l'évapore à une douce chaleur, on voit se former à la surface du liquide des pellicules analogues à celles qui se produisent à la surface du lait. Si on chauffe des dissolutions concentrées d'albumine et de potasse, il se dégage de l'ammoniaque en abondance, et l'on obtient à l'état de combinaison avec la potasse des produits de nature acide, qui n'ont pas été suffisamment examinés.

Le baryte, la strontiane, la chaux, forment avec l'albumine des composés insolubles qui durcissent par la dessiccation; cette propriété est mise à profit dans les laboratoires pour la fabrication de certains luts qui s'obtiennent par un mélange convenable de blanc d'œuf et de chaux éteinte. La pâte liquide ainsi obtenue, appliquée avec des bandelettes de linge, prend avec le temps la dureté de la pierre.

Il nous sera facile de rattacher aux faits qui précèdent le phénomène qui se produit, lorsqu'on fait agir la pile

sur le blanc d'œuf qui contient une quantité notable de sel marin. Celui-ci est décomposé par le courant galvanique. L'albumine se coagule au pole positif accompagnée d'acide chlorhydrique avec lequel elle forme une combinaison. La soude se réunit à son tour au pole positif, et produit cette matière gélatineuse transparente dont nous avons signalé la formation par le contact de l'albumine et des alcalis concentrés.

4087. Lorsqu'on mêle le sérum du sang avec de petites quantités de sels métalliques, et qu'on ajoute ensuite un peu plus de potasse caustique qu'il n'en faut pour décomposer le sel, l'oxyde ne se précipite pas, mais forme une combinaison soluble avec l'albumine. Cette combinaison est d'un jaune pâle avec le peroxyde de fer, d'un bleu vert avec le protoxyde, d'un beau violet avec l'oxyde de cuivre, et sans couleur avec les deux oxydes du mercure. Si on chauffe ces dissolutions, l'albumine entraîne, en se coagulant, l'oxyde métallique qui colore le caillot quand l'hydrate de l'oxyde est lui-même coloré. C'est à cette circonstance qu'on doit attribuer l'absorption des sels ou des oxydes métalliques par le canal intestinal ou la peau ; ceux-ci sont ensuite charriés à l'état de dissolution dans le sérum du sang, pour être ensuite éliminés avec les excrétions. C'est ainsi, par exemple, qu'après l'usage des préparations mercurielles on trouve de l'oxyde de mercure dissous dans les liquides de l'économie. Il est en général difficile de séparer les oxydes métalliques de ces combinaisons, autrement qu'en détruisant la matière animale par la distillation sèche ou la combustion.

Parmi les propriétés de l'albumine, il faut citer d'une manière expresse, à cause du parti qu'on en pourra tirer par la suite, celle dont jouit ce corps dans ses rapports avec l'oxyde de cuivre et la potasse. Elle forme un véritable sel double, soluble, d'un beau violet, qui résiste à l'évaporation ; en mêlant de l'albumine et de l'oxyde de cuivre hydraté, il suffit d'ajouter de la potasse pour que la dissolution violette se produise à l'instant. Il est évident que c'est de l'analyse exacte d'un tel composé qu'on peut le mieux déduire le véritable équivalent de l'albumine ; il ne l'est pas moins que d'autres offriront la même propriété, quand on poursuivra cette étude.

En mêlant du sérum ou de l'albumine avec des dissolutions

concentrées de sels terreux ou métalliques, ces liqueurs se coagulent, et le caillot contient à la fois l'acide et la base.

Les dissolutions de sulfate de fer et de sulfate de cuivre précipitent une dissolution même très étendue d'albumine; mais le précipité se redissout dans un excès de réactif. Les sels solubles d'étain, de plomb, de bismuth, d'argent et de mercure, donnent avec l'albumine des précipités blancs; le sous-acétate de plomb précipite jusqu'aux moindres traces de cette substance. La plus remarquable de toutes ces combinaisons est celle que l'albumine forme avec le bichlorure de mercure. On sait que l'albumine est le meilleur antidote du sublimé corrosif, qui trouble sensiblement encore une liqueur qui ne contient qu'un deux millième d'albumine en dissolution. Le précipité qui se forme est une combinaison d'albumine avec le chlorure employé.

Suivant M. Orfila, cette combinaison contiendrait du protochlorure de mercure, parce qu'elle noircit par la potasse caustique qui extrait l'albumine en laissant du protoxyde de mercure. Mais il résulte de recherches plus récentes dues à M. Lassaigne, que le composé précédent est formé d'albumine et de bichlorure de mercure. Ce composé se dissout facilement dans l'eau salée, d'où il suit que dans le traitement de l'empoisonnement par le sublimé corrosif au moyen du blanc d'œuf délayé dans l'eau, il faut provoquer le vomissement le plus tôt possible, afin d'éviter qu'une partie du composé, formé par le contrepoison, ne demeure dissous dans les organes digestifs à la faveur du sel contenu dans le liquide de l'estomac.

Le cyanure de mercure ne précipite pas l'albumine. Le chlorure d'or y produit un précipité jaune clair, qui devient pourpre à la lumière solaire. Le chlorure de platine y fait naître un caillot jaune.

Lorsque, dans une dissolution d'albumine, on verse quelques gouttes d'une dissolution étendue de sulfate de cuivre, il se forme un précipité d'un blanc clair, tirant sur le vert, qui disparaît par l'agitation; l'addition d'une nouvelle quantité de sel de cuivre forme un précipité permanent qu'un grand excès de sulfate peut pourtant redissoudre. Au bout de quelque temps, il se sépare de nouveau un précipité très abondant que les acides dissolvent parfaitement. Si c'est au contraire l'albumine que l'on verse

dans le sulfate de cuivre, le précipité verdâtre qui se forme d'abord se dissout par l'agitation, et quand il est devenu permanent, il suffit d'ajouter un grand excès d'albumine pour le redissoudre entièrement. Tous ces précipités sont d'ailleurs solubles dans la potasse avec une couleur violet intense.

Ces composés renferment de l'albumine et du sulfate de cuivre en proportions variables. Les analyses qui en ont été faites laissent encore trop à désirer pour que nous les rapportions ici.

L'albumine dissoute est précipitée complètement par l'infusion de noix de galle. Le précipité est blanc ou d'un gris blanc, en flocons épars, qui ne se ramollissent pas ou ne s'agglutinent pas par la chaleur, comme il arrive au précipité produit par la dissolution de gélatine.

La présure ne coagule pas l'albumine à la température à laquelle elle fait cailler le lait.

Si on agite du sérum avec de l'éther, celui-ci ne tarde pas à se séparer, et il vient nager à la surface du sérum, tenant en dissolution la graisse qui était auparavant dissoute dans ce dernier : au contraire, le blanc d'œuf se coagule, quand on l'agite avec de l'éther; il se sépare, peu à peu, une liqueur jaune, que l'ébullition ne fait point coaguler ; l'albumine coagulée surnage à l'état de gelée, et elle se montre gonflée comme une éponge dans l'éther qu'on a employé.

4088. Si l'on évapore de l'albumine liquide à une température qui ne s'élève pas jusqu'à 60°, elle se dessèche sans se coaguler, et elle est ensuite susceptible de se redissoudre dans l'eau. Une fois qu'elle est desséchée, on peut la conserver pendant longtemps à 100°, sans qu'elle perde sa solubilité dans l'eau froide, ce qui arrive cependant peu à peu, c'est à dire au bout de quelques heures. La dissolution de cette albumine dans l'eau froide se coagule à 65°, comme avant sa dessiccation.

Lorsque l'albumine alcaline, telle qu'elle existe dans le blanc d'œuf ou le sérum du sang, est abandonnée à elle-même, elle éprouve une décomposition particulière connue sous le nom de putréfaction, et l'on voit se développer au milieu de la masse une foule d'animalcules; mais, si cette substance est rendue neutre ou même légèrement acide, les choses se passent tout autrement. Des corpuscules plus ou moins exactement arrondis se développent au sein de

la liqueur albumineuse et constituent les premiers rudiments d'un végétal connu sous le nom de *penicillium glaucum*. On voit également celui-ci se former dans les diverses sérosités morbides et dans la partie séreuse du pus; de telle sorte que, quel que soit le liquide albumineux qu'on neutralise par un acide, on y développe la même végétation microscopique.

On peut employer à cet effet de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique, très étendus d'eau. Le liquide, d'abord parfaitement transparent, devient immédiatement opalin; il est troublé par de petites particules de matière en suspension. Cette matière gagne le fond du vase et s'y accumule en dépôt grisâtre, tandis que la liqueur redevient parfaitement claire et transparente. Au bout de douze heures, on peut constater dans ce liquide la présence d'une quantité variable de vésicules circulaires ou ovales, parfaitement indépendantes les unes des autres, et qui, végétant de diverses manières, arrivent à une organisation complète.

4089. On ignore en quoi consiste le changement que l'albumine éprouve par la coagulation. C'est probablement une simple modification isomérique de ce corps, du même genre que celle qui convertit l'acide cyanique en acide cyanurique. Il serait donc très intéressant d'essayer de constater si le poids atomique de l'albumine coagulée n'est pas double ou triple de celui qui appartient à l'albumine liquide. Lorsqu'on lave de l'albumine coagulée et qu'on la fait sécher ensuite, elle devient d'un jaune ambré et transparente. Mise dans l'eau, elle s'y ramollit, se gonfle, devient opaque, et reprend l'aspect qu'elle avait auparavant, mais sans reprendre sa solubité, car, suivant M. Chevreul, l'eau n'en dissout que 0,007 de son poids.

L'albumine se comporte avec le bi-oxyde d'hydrogène tout autrement que la fibrine; car elle est sans influence sur la décomposition de ce corps.

L'albumine donne, quand on la brûle, une plus grande quantité de cendre que la fibrine. Cette cendre est composée de carbonate de soude, de chlorure de sodium et de phosphate de chaux, qu'on ne peut extraire par les acides avant sa combustion. L'albumine a même tant d'affinité pour le phosphate de chaux au degré de saturation où ce sel existe dans les os des animaux, que, quand on mêle

avec elle du phosphate d'ammoniaque dissous contenant un léger excès d'ammoniaque, qu'on filtre ensuite la liqueur, et qu'on y ajoute une dissolution de chlorure de calcium, il se précipite un sous-phosphate de chaux, qui contient jusqu'à un tiers de son poids d'albumine en combinaison chimique.

L'albumine, tant à l'état liquide qu'à l'état solide, existe dans tous les animaux supérieurs, et dans presque toutes les plantes. En général, les liquides animaux, destinés au maintien et à l'accomplissement des actes de la vie, sont des liquides albumineux, soit dans les plantes, soit dans les animaux. Les liquides des excrétions sont les seuls où l'on remarque l'absence totale de l'albumine dans la plupart des cas. Partout ailleurs, l'albumine apparaît, au contraire, comme un des matériaux les plus constants.

4090. Les recherches de M. Mulder ont mis hors de doute l'identité de l'albumine des plantes et de l'albumine des animaux. Elles ont été pleinement confirmées par toutes les expériences ultérieures. M. Mulder a tiré de cette identité la conséquence importante que l'albumine des animaux est formée par les plantes, et qu'elle passe dans les animaux par l'acte même de la digestion. Tous les chimistes sont d'accord, du reste, sur la composition de l'albumine. Voici les analyses que j'en ai faites avec M. Cahours.

ALBUMINE.	SÉRUM de mouton.	SÉRUM de bœuf.	SÉRUM de veau.	SÉRUM d'homme.	ALBUMINE du blanc d'œuf	ALBUMINE de la farine.
Carbone. . . .	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37	53,74
Hydrogène. . .	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7.11
Azote.	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,66
Oxygène, etc. .	23,56	23,70	23,52	23,69	23,76	23,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

M. Mulder a trouvé en outre dans cette substance, lorsqu'elle est extraite des œufs, 0,38 pour 0/0 de soufre et 0,45 pour 0/0 de phosphore ; l'albumine du sérum donne 0,68 pour 0/0 de soufre et 0,33 pour 0/0 de phosphore.

CASÉINE.

4091. Le lait des animaux est caractérisé par la présence des substances suivantes :

1° La caséine ;

2° Des matières grasses en suspension sous forme de globules microscopiques, qui constituent le beurre ;

3° Une matière sucrée ;

4° Des sels dont la nature et les proportions peuvent varier dans un même animal, suivant le régime auquel il est soumis.

Nous allons examiner ici en détail les propriétés de la première de ces substances, c'est à dire la caséine.

M. Berzélius, dans son *Traité de chimie*, décrit deux variétés de caséine qu'il désigne sous le nom de caséine soluble et de caséine insoluble.

M. Rochleder, qui a repris récemment cette étude, a clairement démontré qu'il n'existe qu'une seule caséine, qui est insoluble ou très peu soluble dans l'eau, et que sa solubilité dans ce liquide est due à la présence des substances auxquelles elle est combinée.

Les expériences de MM. Simon Vogel, et Schérer ont fait voir, en effet, que la caséine soluble de M. Berzélius laisse, après sa combustion, une quantité notable de cendres renfermant de la chaux ou de la baryte, suivant qu'on s'est servi de carbonate de chaux ou de baryte pour la préparer. Ce sont ces bases qui lui donnent sa solubilité.

M. Rochleder emploie la méthode suivante pour obtenir la caséine à l'état de pureté. Il ajoute de l'acide sulfurique étendu à du lait récent et chauffe le mélange. La caséine, séparée du lait, se rassemble en une masse cohérente, qu'on pétrit à plusieurs reprises dans l'eau pure, afin d'en séparer la majeure partie du sérum qu'elle retient. On la traite ensuite à froid par une dissolution concentrée de carbonate de soude, jusqu'à ce que toute la caséine soit dissoute, en formant une liqueur trouble et sirupeuse.

Cette dissolution, qui doit contenir un excès de carbonate de soude, est abandonnée à elle-même à une température de 20°, jusqu'à ce que le beurre libre vienne former une couche à la surface. On trouve un grand avantage à employer des vases larges et plats, parce que la séparation des particules butyreuses se fait dans un temps

d'autant plus court qu'elles ont un moindre chemin à parcourir pour arriver à la surface.

Après avoir enlevé la majeure partie du beurre, on retire avec un siphon le liquide qui se trouve sous la couche butyreuse.

4092. La caséine est de nouveau précipitée par l'acide sulfurique faible, et pétrie avec de l'eau qu'on renouvelle fréquemment, pour la débarrasser de la majeure partie de l'acide et du sulfate de soude qu'elle retient.

La caséine, ainsi préparée, se dissout en quantité très appréciable dans l'eau, surtout à chaud. Cette dissolution, étant évaporée, forme à la surface une pellicule membraneuse, qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève. En ajoutant avec ménagement à une telle liqueur une dissolution de carbonate de soude faible, on en précipite toute la caséine, qu'on peut laver ensuite à l'eau, jusqu'à ce qu'elle soit privée de toute substance étrangère. La caséine, en perdant les dernières traces d'acide, perd en même temps la propriété de se dissoudre dans l'eau.

Pour terminer la purification de la caséine, il reste encore à l'épuiser par l'alcool et l'éther, qui lui enlèvent les dernières portions de matière grasse qu'elle pouvait retenir.

La caséine, séparée du lait au moyen de petites quantités d'un acide quelconque, ne retient après ces traitements aucune trace de ces derniers. En effet, elle offre absolument la même composition, quel que soit l'acide qui ait servi à en opérer la précipitation.

La caséine, ainsi préparée, est à peine soluble dans l'eau, qui, maintenue en ébullition avec cette substance pendant plusieurs heures, n'en a dissous que deux millièmes de son poids environ. Qu'elle soit précipitée de sa dissolution dans les alcalis par un acide, ou de sa dissolution dans les acides par un carbonate alcalin, la caséine a toujours la propriété de rougir le papier bleu de tournesol, et la conserve même après une dessiccation à 145°. Mais, chose remarquable pourtant, elle ne la communique point à l'eau avec laquelle on la fait bouillir. Cette réaction s'accorde très bien avec la propriété déjà connue dans la caséine de former des liqueurs neutres avec la dissolution des carbonates alcalins. On sait aussi qu'elle fait disparaître

la réaction alcaline du phosphate de soude. Malgré sa réaction acide, la caséine, mise en contact avec du bicarbonate de potasse, n'en chasse pas l'acide carbonique à la température ordinaire.

Cette substance se dissout facilement et en grande quantité dans les alcalis caustiques ou carbonatés; elle est précipitée de ces dissolutions par tous les acides, à l'exception de l'acide carbonique.

Lorsqu'on évapore une dissolution de caséine obtenue, soit à l'aide d'un acide, soit au moyen d'un alcali, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche dont la composition n'est pas bien connue. C'est cette pellicule qu'on voit apparaître à la surface du lait quand on le chauffe, et qu'on désigne sous le nom de *franchipane*.

Si, à une dissolution de caséine dans un acide, on en ajoute une autre d'un sel de baryte, il se forme une combinaison insoluble de la caséine avec la baryte, lors même que la quantité de caséine est très faible.

La caséine pure est donc une substance presque complètement insoluble dans l'eau. La caséine soluble est une combinaison de cette matière avec un alcali, un véritable caséate alcalin. La coagulation de cette matière par les acides résulte donc de la combinaison de l'acide avec la base; la caséine, ne pouvant rester par elle-même en dissolution dans la liqueur, se précipite en flocons.

M. Mulder a fait voir en outre que le coagulum obtenu en traitant du lait, légèrement chauffé, par de l'acide sulfurique étendu, n'est pas d'abord de la caséine pure, mais bien cette substance combinée avec des acides sulfurique et phosphorique.

On obtient également, d'après ce chimiste, une combinaison de ce dernier acide avec la caséine, en se servant de l'acide acétique pour opérer la coagulation du lait, par suite d'une décomposition que cet acide exerce sur le phosphate de chaux.

Mais ces précipités perdent leur acide par des lavages convenablement dirigés. De telle sorte que la caséine se retrouve toujours la même, et que l'existence de véritables composés de caséine et d'acide n'est pas encore bien claire.

La caséine coagulée et mêlée avec une certaine quantité

de beurre constitue la substance qu'on désigne sous le nom de fromage.

4093. Cette substance éprouve des changements particuliers lorsqu'elle est abandonnée à elle-même au contact de l'air et de l'eau, à une température favorable à la fermentation. Dans celle-ci, il se forme des produits qu'on a pareillement reconnus dans ces dernières années dans la putréfaction de toutes les matières animales. Nous donnerons ici un résumé des recherches intéressantes de M. Braconnot sur ce sujet. Ce chimiste délaye 750 grammes de fromage bien égoutté, et provenant d'un lait de vache coagulé spontanément, dans environ un litre d'eau; il place le mélange dans un bocal ouvert et abandonné à une température de 20 à 25° pendant un mois. Au bout de ce temps, l'odeur putride est moins intense; on peut suspendre la fermentation. Si on filtre la liqueur à travers une toile, il s'écoule un liquide peu coloré, rougissant le tournesol, et ne donnant aucun indice de la présence de l'acide sulfhydrique ou du carbonate d'ammoniaque.

Distillé dans une cornue, ce liquide donne un produit d'une odeur excessivement fétide, due à la présence d'une matière huileuse. Il se sépare en outre une matière blanche, membraneuse, qui n'est que du caséum mêlé de phosphate de chaux. En évaporant ce liquide, on obtient un produit sirupeux, à la surface duquel il se forme des pellicules fragiles, et qui finit par se concréter par le refroidissement en une masse grenue, jaunâtre, d'une saveur amère et salée. Cette masse, traitée par l'alcool, est séparée par ce liquide en deux matières, dont l'une, soluble, fut désignée par Proust sous le nom de caséate d'ammoniaque, et l'autre, insoluble, sous le nom d'oxyde caséeux.

La partie insoluble dans l'alcool se dissout très bien dans l'eau, et donne par l'évaporation des croûtes qui s'accumulent sur les bords du vase, et qui présentent la légèreté de l'agaric blanc. Dans cet état, cette matière n'est point pure, et présente quelque chose de gras au toucher. Ce n'est qu'après avoir été dissoute à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, et traitée par le charbon animal, qu'on parvient à avoir un produit très blanc. M. Braconnot a donné à cette matière le nom d'*aposépédine*.

Dans cet état, elle est inodore; sa saveur, légèrement amère, rappelle un peu celle de la viande rôtie. Elle est

très friable et croque sous la dent. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

Abandonnée à elle-même à une douce température, la dissolution d'aposépédine se décompose en partie; la liqueur, d'abord limpide, se trouble, devient laiteuse, laisse déposer des flocons blanchâtres, en même temps qu'elle exhale une odeur repoussante.

Elle brûle sans résidu. Si on la chauffe dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, une partie se volatilise sans altération, et se sublime, sous la forme de cristaux déliés. Chaque fois qu'on répète la sublimation, il s'en décompose une nouvelle portion. A la distillation sèche dans une cornue, elle se décompose, et donne entre autres produits une huile qui a la consistance du suif. Il passe un liquide ammoniacal qui contient du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe l'aposépédine sur de l'argent poli, elle le noircit, en lui abandonnant du soufre. A 14^0, elle est soluble dans 22 parties d'eau. L'aposépédine est très peu soluble dans l'alcool. Par le refroidissement de la dissolution obtenue par l'alcool bouillant, elle se précipite sous la forme d'une poudre fine, légère, qui, après dessiccation, ressemble à la magnésie anglaise. L'acide nitrique la convertit en une matière amère et en une huile jaune, mais sans formation d'acide oxalique. L'acide hydrochlorique la dissout en plus grande abondance que l'eau, et la dissolution évaporée se prend en masse par le refroidissement. Sa dissolution aqueuse n'est précipitée ni par l'alun ni par le sulfate de peroxyde de fer. L'infusion de noix de galle, au contraire, la précipite abondamment en flocons blancs, qui se redissolvent dans un excès du réactif. Elle ne fait pas fermenter une dissolution de sucre ordinaire.

La dissolution alcoolique d'où l'aposépédine s'est séparée contient plusieurs substances, et entre autres de l'acétate d'ammoniaque auquel la putréfaction du fromage a donné naissance. Si l'on abandonne cette dissolution à l'évaporation spontanée, il se dépose d'abord une matière extractiforme brune, qui donne de l'ammoniaque à la distillation sèche. M. Braconnot en obtint des cristaux de phosphate ammoniaco-sodique. L'éther agité avec la liqueur sirupeuse restante lui enlève une huile liquide, jaunâtre, inodore, plus pesante que l'eau, et douée d'une saveur brûlante analogue à celle du piment. Cette huile ne

se dissout qu'en petite quantité dans l'eau, et lui communique sa saveur. Elle rougit le papier de tournesol, et se combine sur le champ avec la potasse. D'après cela, il paraît que c'est un acide gras très probablement identique avec l'acide butyrique, qui est la cause de la saveur piquante du vieux fromage.

Les substances contenues dans le fromage pourri, que l'eau laisse sans les dissoudre, sont de l'acide oléique coloré en brun par une matière animale, un peu d'acide margarique, et beaucoup de margarate de chaux, dont la base provient de la chaux existante dans la matière caséeuse, tandis que les acides proviennent du beurre.

4094. En terminant l'histoire de la caséine, nous allons faire connaître sa composition, qui est identique avec celle de l'albumine.

	Mulder.	Scherer.
Carbone.......	54,96	54,51
Hydrogène....	7,15	6,90
Azote.........	15,80	15,67
Oxygène......	22,09	22,92
	100,00	100,00

Voici quelques résultats que nous avons obtenus à ce sujet, M. Cahours et moi.

CASÉINE.	DE LAIT de vache.	DE LAIT de chèvre.	DE LAIT d'ânesse.	DE LAIT de brebis.	DE LAIT de femme.	Du sang.	De la farine.
Carbone. . .	53,50	53,60	53,69	53,52	53,47	53,75	53,46
Hydrogène. .	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09	7,13
Azote. . . .	15,77	15,78	15,00	15,80	15,83	15,87	16,04
Oxygène, etc.	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29	23,37
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

VITELLINE.

4095. Je désigne sous ce nom la matière azotée contenue dans le jaune de l'œuf. Cette substance peut s'obtenir facilement en traitant le jaune d'œuf cuit, séparé de ses membranes et réduit en poudre, par l'éther, qui lui enlève la matière grasse. Après épuisement complet, on obtient pour résidu une matière coagulée d'un beau blanc, facile à réduire en poudre.

La vitelline donne avec l'acide chlorhydrique concentré une coloration caractéristique d'un bleu violacé, comme les matières albumineuses proprement dites ; cependant, elle diffère entièrement de l'albumine coagulée par sa composition, ainsi qu'on va le voir.

En effet, on a en moyenne :

Carbone..........	51,6
Hydrogène........	7,2
Azote............	15,0
Oxygène..........	26,2
	100,0

Ce qui s'accorde avec la formule $C^{48} H^{40} Az^{12} O^{18}$ qu'on peut décomposer en $C^{48} H^{37} Az^{12} O^{15} + 3H^2 O$. D'où l'on pourrait conclure que la vitelline ne diffère de l'albumine que par la fixation de trois équivalents d'eau.

GLUTINE.

4096. Parmi les principes immédiats qu'on peut extraire du gluten brut, il en est un qui se dissout dans l'alcool bouillant, qui ne s'en précipite pas par le refroidissement, qui s'en sépare au contraire par l'évaporation, et qui fait prendre en masse la liqueur concentrée, quand on l'abandonne au refroidissement. Cette matière est la glutine proprement dite.

Dans cet état, la glutine est loin d'être pure ; elle est toujours accompagnée d'une matière grasse plus ou moins abondante. Pour l'en débarrasser, on la dessèche, on la réduit en poudre, et l'on fait digérer cette dernière dans de l'éther anhydre, tant qu'elle cède quelque chose à ce véhicule.

Cette substance donne à l'analyse les nombres suivants :

Carbone.........	53,27
Hydrogène.......	7,17
Azote...........	15,94
Oxygène, etc.....	23,62
	100,00

La glutine possède donc, comme on le voit, sensiblement la composition de l'albumine et de la caséine. De même que ces corps, elle possède la propriété de se colorer en

bleu violacé sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, qui la dissout.

Cette substance se rencontre dans les céréales, qui la contiennent en plus ou moins forte proportion. Par ses caractères spéciaux, sa présence dans le froment, le rôle qu'elle joue dans le gluten et la panification ; par son identité avec l'albumine et la caséine, la glutine est une matière digne d'intérêt.

GLAÏADINE.

4097. En examinant le gluten de froment, M. Taddey en a retiré une substance qu'il a désignée sous le nom de glaïadine, qui se rencontre dans un grand nombre de fruits et notamment dans les raisins. M. François attribue à cette matière la *graisse* des vins, maladie qu'on prévient en ajoutant au vin une dose convenable de tannin, qui précipite complètement la glaïadine de ses dissolutions.

M. Taddey obtient cette substance en faisant digérer du gluten de froment récemment préparé dans l'alcool à 55 ou 40° ; on l'y agite fréquemment avec une spatule, en répétant les lotions avec de nouvel alcool, aussi longtemps que celui-ci blanchit par l'addition de l'eau. Le liquide, abandonné au repos, dépose au fond et aux parois du vase une couche blanchâtre composée de petits filaments de gluten. La solution, décantée, abandonne ensuite, par une évaporation lente, la glaïadine mêlée d'une petite quantité de résine jaunâtre, dont on peut la dépouiller au moyen de quelques traitements par l'éther sulfurique qui n'agit pas sensiblement sur la glaïadine.

On peut encore obtenir cette substance en faisant digérer du blé concassé ou sa farine dans de l'alcool à la chaleur d'une étuve. La glaïadine est souillée d'une plus grande quantité de résine, mais on l'en débarrasse au moyen de l'éther.

Ainsi préparée, la glaïadine est jaune-paille, quand elle est sèche, légèrement transparente en lames minces, friable, présentant l'odeur du miel, et répandant à une douce chaleur l'arôme des pommes cuites. Dans la bouche, elle devient collante ; sa saveur est douçâtre et balsamique. Elle est assez soluble dans l'alcool bouillant; une portion de la matière dissoute se dépose par le refroidis-

sement. Appliquée sur des corps polis, elle s'y dessèche, en formant une espèce de vernis. Elle se ramollit dans l'eau distillée froide, mais ne s'y dissout pas. Si l'on porte cette eau à la température de l'ébullition, elle se réduit en écume, et le liquide reste légèrement laiteux. Sa densité est plus grande que celle de l'eau.

La dissolution alcoolique de glaïadine devient laiteuse par l'addition de l'eau, et précipite en flocons blancs de lait, par les carbonates alcalins; elle est à peine troublée par les acides végétaux et minéraux. La glaïadine sèche se dissout dans les alcalis caustiques et dans les acides. Projetée sur des charbons ardents, elle se boursouffle, brûle avec une flamme assez vive en répandant l'odeur des matières animales, et donne pour résidu un charbon spongieux, difficile à incinérer. Cette substance se dissout avec une extrême facilité dans l'acide tartrique. C'est à la faveur de cet acide qu'elle se trouve en dissolution dans le jus de raisin.

Si l'on ajoute à une dissolution de cette substance dans l'alcool ou l'acide tartrique une infusion de noix de galle ou de sous-carbonate de potasse, on obtient des précipités abondants.

En faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution alcoolique de glaïadine, on obtient un précipité abondant, propriété qui la rapproche de la chondrine, dont elle diffère cependant sous d'autres rapports. C'est à cette propriété qu'il faut attribuer le trouble qui se manifeste dans les vins blancs contenant de la glaïadine, quand on cherche à les rendre mousseux, en les chargeant d'acide carbonique.

AMANDINE.

4098. Proust, et après lui MM. Boullay, Vogel et divers chimistes, ont arrêté leur attention sur une matière qui existe en abondance dans les amandes douces et dans les amandes amères. Proust et Vogel l'avaient considérée comme identique avec la caséine du lait des animaux.

Si l'on étudie les amandes douces, l'amande des abricots et celle des prunes, on trouve dans toutes ces substances un produit, soluble dans l'eau froide et susceptible de précipitation par l'acide acétique faible.

Rien de plus facile à obtenir, car il suffit de mettre le

tourteau d'amande en macération avec de l'eau froide pendant une ou deux heures et de filtrer la liqueur. La dissolution qui coule rapidement renferme de grandes quantités de la matière précipitable par l'acide acétique. Le précipité que cet acide donne offre un aspect nacré, chatoyant. Il est très blanc. Son apparence tient évidemment à la concentration des dissolutions; car, une fois étendue d'eau, la liqueur ne produit plus un précipité semblable; elle donne seulement un dépôt floconneux.

Il existe donc incontestablement une matière azotée spéciale fort répandue dans les végétaux; elle fait partie de l'amande de toutes les rosacées que nous avons pu nous procurer; la graine d'une crucifère, celle de moutarde nous en présente aussi de grandes quantités.

Cette matière azotée joue, à coup sûr, un rôle considérable dans la nutrition de quelques animaux, et dans celle de l'homme lui-même.

Il sera donc nécessaire de l'étudier avec soin, tant pour la caractériser que pour reconnaître par quels traits elle s'éloigne ou se rapproche des autres substances azotées neutres de l'économie végétale ou animale.

L'amandine, précipitée par l'acide acétique faible d'une de ses dissolutions concentrées, se présente toujours avec l'aspect nacré et chatoyant : d'une dissolution faible, elle se dépose en flocons. Elle est insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther. L'eau bouillante ne la dissout pas non plus. L'alcool faible et bouillant ne la dissout pas.

L'eau froide en dissout, au contraire, de grandes quantités. Quand on porte la liqueur à une température voisine de l'ébullition, elle se coagule et laisse précipiter des flocons cohérents, qui ressemblent beaucoup à l'albumine coagulée.

Il résulte de là que, si l'on opère sur une dissolution aqueuse renfermant à la fois de l'amandine et de l'albumine, et qu'on effectue la coagulation du mélange à chaud, le produit obtenu renfermera tout à la fois l'albumine et l'amandine.

L'acide acétique concentré, mis en contact avec le dépôt nacré, en est absorbé et détermine celui-ci à se gonfler en prenant une demi-transparence. Le produit qui en résulte se dissout complètement dans l'eau bouillante. Par l'évaporation, on obtient une substance d'aspect gommeux,

susceptible de se redissoudre dans l'eau, et qui possède la composition de l'amandine.

Quand on ajoute de l'acide acétique faible à une dissolution d'amandine, elle se précipite immédiatement. Un excès d'acide redissout le précipité formé, et la liqueur s'éclaircit tout à coup, sans que l'amandine ait pris l'aspect gélatineux dont on vient de parler. En saturant l'acide en excès par l'ammoniaque, on fait reparaître l'amandine qui se précipite de nouveau; un excès d'ammoniaque la redissout à son tour.

L'acide chlorhydrique faible précipite l'amandine, comme l'acide acétique; concentré, il la dissout et la dissolution ne tarde pas à prendre cette teinte bleu violet qui caractérise les substances analogues à l'albumine. Avec l'amandine, la teinte est même très riche et très pure. L'acide sulfurique faible précipite également l'amandine. Concentré, il la précipite également. Si on broie l'amandine sèche avec l'acide sulfurique concentré, elle se dissout lentement, et se colore en brun, sans produire de sucre de gélatine.

L'acide azotique faible précipite l'amandine comme les précédents; concentré, il dissout l'amandine sèche avec dégagement de gaz nitreux.

L'acide phosphorique à trois atomes d'eau précipite aussi l'amandine : caractère important, qui ne permet pas de la confondre avec l'albumine.

La potasse, la soude et l'ammoniaque dissolvent l'amandine à froid. A chaud, les deux premiers de ces alcalis la décomposent avec dégagement d'ammoniaque.

La baryte et la chaux, en présence de l'eau, la décomposent également à l'aide de la chaleur de l'ébullition. Il se forme des sels solubles de ces bases; il se dégage de l'ammoniaque. Il y a donc production d'un acide particulier.

100 centimètres cubes d'une dissolution concentrée d'amandine, mis en contact avec dix à douze gouttes de présure liquide, ont donné, au bout de vingt-quatre heures, une coagulation complète de l'amandine qui s'était précipitée au fond du vase sous l'aspect d'une masse gommeuse. Pendant les premières heures du contact, les liqueurs demeurent limpides, ce qui met de côté toute idée d'une influence quelconque de la part de l'acide libre de la

présure. La précipitation par la présure est d'ailleurs parfaite, car l'acide acétique, ajouté avec précaution au résidu, n'y produit pas la moindre apparence de trouble. Enfin, la matière coagulée par la présure consiste en amandine pure.

La formule brute qui représente le mieux la composition de l'amandine est la suivante :

C^{48}.............	50,9
H^{37}.............	6,5
Az^{15}.............	18,5
O^{17}.............	24,1
	100,0

LÉGUMINE.

4099. M. Braconnot a désigné, sous le nom de légumine, une matière azotée qu'il a découverte dans les pois et les haricots; il a fait remarquer son analogie avec la caséine.

La légumine des pois, des haricots et des lentilles s'extrait plus ou moins facilement par le procédé que M. Braconnot a indiqué. La matière concassée est mise en digestion dans l'eau tiède pendant deux ou trois heures; on l'écrase ensuite dans un mortier, de manière à former une pulpe à laquelle on ajoute environ son poids d'eau froide; au bout d'une heure de macération, on jette le tout sur une toile, et l'on exprime. La liqueur, abandonnée au repos, laisse déposer une certaine quantité de fécule; on la passe au filtre pour l'obtenir tout à fait claire, et l'on y verse peu à peu de l'acide acétique étendu d'eau.

Au moment même où l'on ajoute l'acide, il se forme un précipité floconneux, très blanc, facile à recueillir sur un filtre, mais dont le lavage à l'eau s'opère avec beaucoup de lenteur et non sans quelque difficulté.

Il ne faudrait pas trop ajouter d'acide acétique, car le précipité ne tarderait pas à disparaître plus ou moins complètement.

La légumine, épuisée par l'eau, est lavée ensuite à l'alcool. Après ce traitement, on la dessèche et on la pulvérise pour la mettre en digestion avec de l'éther qui la débarrasse de toute matière grasse.

La légumine pure, chauffée avec un peu d'un acide végétal, l'acide tartrique par exemple, donne une liqueur

épaisse, mucilagineuse, qui, étendue d'eau, est à peine acidule au goût. L'infusion de noix de galle y forme un dépôt blanc, abondant, qui, par la chaleur, se contracte et devient fauve. Le sublimé corrosif ne produit aucun changement remarquable dans cette liqueur acide; il en est de même des acétates de plomb, de baryte et d'alumine. Les nitrates de baryte et de plomb, l'hydrochlorate de chaux, les sulfates de cuivre et de fer, et généralement tous les sels métalliques dont l'acide est minéral, déterminent dans cette dissolution des dépôts gélatineux abondants.

Les alcalis faibles, tels que le sous-carbonate de soude et d'ammoniaque étendus de beaucoup d'eau, dissolvent très promptement la légumine pure ou combinée aux acides minéraux. L'alcool et les acides minéraux forment des dépôts blancs abondants dans ces dissolutions.

Si on fait bouillir la dissolution de légumine dans de l'eau de chaux, il se forme un coagulum, même à l'abri du contact de l'air. L'eau de baryte affaiblie se comporte de la même manière que l'eau de chaux.

PROTIDE. ERYTROPROTIDE. LEUCINE.

4100. En parlant sommairement de l'action des alcalis sur les matières azotées neutres, j'ai dit au commencement de ce chapitre que la potasse en dissolution concentrée donne, par sa réaction sur les substances qui renferment le radical protéique, trois corps de nature particulière: la protide, l'érytroprotide et la leucine. J'indiquerai maintenant le procédé qu'on peut suivre pour isoler ces différents composés.

On fait bouillir le mélange de potasse et de matière animale, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; à cette époque, on laisse refroidir la liqueur, puis on la neutralise par l'acide sulfurique. Il se dépose d'abord du sulfate de potasse, qu'on sépare, et on évapore jusqu'à siccité le liquide décanté. On fait enfin bouillir à plusieurs reprises ce résidu avec de l'alcool, qui laisse le sulfate de potasse et qui dissout les matières de nature organique.

La solution alcoolique, abandonnée au refroidissement, laisse déposer l'érytroprotide sous la forme de gouttes oléagineuses de couleur brune. La liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer la leucine, et ne retient plus en dissolution que la protide mélangée avec du formiate de potasse.

4101. L'*érytroprotide*, purifiée à l'aide de plusieurs dissolutions dans l'alcool bouillant, est d'un beau rouge, molle et très soluble dans l'eau. Elle ne se liquéfie pas à l'air. Elle forme, avec les oxydes métalliques, des précipités de couleur rosée. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans sa dissolution aqueuse, elle se décolore; mais cette liqueur, placée dans le vide sec, abandonne l'acide sulfhydrique peu à peu et reprend sa couleur primitive. Quelques sels métalliques précipitent l'érytroprotide de sa dissolution dans l'eau. Il en est de même de l'acide tannique.

D'après M. Mulder, cette substance possède la composition suivante :

C^{26}	56,12
H^{16}	6,64
Az^2	10,00
O^5	28,24
	100,00

4102. La *protide*, qui reste en dernier lieu dans la dissolution mélangée avec du formiate de potasse, renferme en outre une petite quantité d'érytroprotide. Pour l'en séparer, on étend d'eau la liqueur précédente, et on y ajoute une solution d'acétate neutre de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Ce dernier est une combinaison de protide et d'oxyde de plomb. Après l'avoir bien lavé à l'eau, on le met en suspension dans ce liquide, et on le décompose au moyen de l'acide sulfhydrique. La liqueur filtrée et évaporée donne pour résidu la protide : c'est une substance faiblement jaunâtre, amorphe et très friable ; elle se dissout facilement dans l'eau. L'acide tannique ne la précipite pas de cette dissolution.

M. Mulder lui attribue la composition suivante :

C^{26}	59,04
H^{18}	6,67
Az	10,52
O^4	23,77
	100,00

4103. La *leucine*, qui se forme non seulement dans cette circonstance, mais encore par la réaction de l'acide

sulfurique sur les matières protéiques, se dépose d'une dissolution alcoolique sous la forme de feuillets brillants analogues à la cholesterine. Elle est friable, inodore, insipide et grasse au toucher. Vers 170°, elle se sublime sans laisser de résidu. Elle est neutre et ne perd point d'eau à 108°. A 17° elle exige environ 28 parties d'eau pour se dissoudre, et 625 parties d'alcool d'une densité de 0,85 à la même température. Elle est complètement insoluble dans l'éther.

L'acide nitrique froid s'y combine, sans lui faire éprouver d'altération; l'acide bouillant la décompose en produits volatils. L'acide chlorhydrique bouillant dissout la leucine, sans lui faire éprouver d'altération; le chlore la décompose. Les alcalis caustiques sont sans action sur elle. Sa dissolution aqueuse n'est précipitée que par un seul sel métallique, le protonitrate de mercure.

D'après M. Mulder, la leucine possède la composition suivante :

C^{24}	55,8
H^{24}	9,1
Az^{2}	10,8
O^{4}	24,3
	100,0

Acide nitroleucique. Cet acide s'obtient en dissolvant la leucine à saturation dans de l'acide nitrique de concentration moyenne. Il ne se dégage pas de gaz et bientôt tout se prend en masse. Les cristaux, d'abord exprimés dans des doubles de papier à filtre, sont ensuite dissous et abandonnés à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi l'acide à l'état de pureté.

D'après M. Mulder, l'acide nitroleucique est représenté par la formule :

$$C^{24}\,H^{24}\,Az^{2}\,O^{4},\ Az^{2}\,O^{5} + H^{2}\,O.$$

M. Mulder a cherché en outre à expliquer, à l'aide d'une équation, simple la production des corps que nous venons de décrire en partant de la protéine.

On aurait, suivant lui :

$$C^{160}\,H^{124}\,Az^{20}\,O^{24} + 9\,H^{2}\,O,$$ qui donneraient

2 atomes de protide....	52 C +	36 H +	4 Az +	8 O
2 at. d'érythroprotide..	52 C +	32 H +	4 Az +	10 O
2 at. de leucine.......	48 C +	48 H +	4 Az +	8 O
1 at. d'acide formique..	4 C +	2 H	+	3 O
2 at. d'acide carbonique	4 C		+	4 O
4 at. d'ammoniaque...		24 H +	8 Az	
2 at. prot.+9 at. d'eau=	160 C +	142 H +	20 Az +	33 O

4104. Nous allons résumer ici les principales citations qui permettent de recourir aux travaux dont les matières albuminoïdes ont été l'objet.

Denis, *Sur le sang*, 1 vol. in-8°. Paris, 1838.—Id. *Sur les matières albumineuses*, in-8°. Paris, 1842.

Berzélius, *Recherches sur les fluides animaux— Ann. de chimie*, t. 88, p. 26 et suivantes.

Lecanu, *Thèse sur le sang.*

D'ailleurs, on trouvera sur les principales de ces matières des détails particuliers dans les ouvrages qui suivent :

FIBRINE.

Chevreul, *Journal de pharmacie*, t. 10, p. 315.

Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 4, p. 71.

Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 13, p. 118.

Boussingault et Mariano de Riveiro, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 23, p. 219.

Vogel, *Journal de pharmacie*, t. 25, p. 587.

Mulder, *Bulletin de Néerlande*. 1839, 3e et 6e livraison.

Scherer et Jones, *Revue industrielle*. Janvier 1842.

Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. 4, p. 186.

Dumas et Cahours, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. 6, p. 385.

ALBUMINE.

Fourcroy, *Ann. de chim.*, t. 3, p. 252, et t. 7, p. 146.

Chevreul, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 19, p. 25.

Lassaigne, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 20, p. 97.

Berzélius et Engelhart, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 36, p. 110.

Couerbe, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 41, p. 323.

Mulder, *Bulletin de Néerlande*. 1839, 6e livraison.

Vogel, *Journal de pharmacie*, t. 25. p. 583.

SCHERER et JONES, *Revue industrielle.*
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. 4, p. 186.
DUMAS et CAHOURS, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. 6, p. 385.

CASÉINE.

PARMENTIER et DEYEUX, *Ann. de chim.*, t. 6, p. 183.
GASPARD MONGE, *Ann. de chim.*, t. 32, p. 287.
A. DE HUMBOLDT, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 7, p. 182.
PROUST, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 10, p. 33.
BRACONNOT, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 43, p. 337, et *Journal de pharmacie*, t. 17, p. 194.
DONNÉ, *Compte rendu de l'Acad. des sciences.* 1839, 2e semestre, p. 367.
MULDER, *Bulletin de Néerlande.* 1839, 6e livraison.
VOGEL, *Journal de pharmacie*, t, 25, p. 589.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. 4, p. 186.
SCHERER et JONES, *Revue industrielle.* Janvier 1842.
DUMAS et CAHOURS, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série.
ROCHELEDER, *Journal de pharmacie.*

CHAPITRE XIV.

MATIÈRES GÉLATINEUSES ET TISSUS QUI LES FOURNISSENT.

La peau, le tissu des os, les cartilages et beaucoup de tissus animaux analogues jouissent de la propriété bien connue de céder à l'eau bouillante une substance capable de se prendre en gelée par le refroidissement. On a cru pendant longtemps que cette matière était toujours la même, et on l'avait désignée sous le nom de gélatine. Dans ces derniers temps, M. Muller a reconnu que les cartilages fournissent un produit particulier auquel il a donné le nom de chondrine.

Ces deux matières sont parfaitement distinctes des précédentes par l'ensemble de leurs propriétés et par le rôle qu'elles jouent dans l'économie.

Jusqu'ici, on n'a pas reconnu leur existence dans les plantes. Quoique très répandues dans les animaux, elles

n'appartiennent néanmoins qu'à leurs tissus et ne se trouvent pas en quantité appréciable dans les liquides de leurs sécrétions non plus que dans leur sang.

Il est très probable même que ces matières n'existent pas dans les tissus, telles qu'on les trouve dans l'eau avec laquelle on les a fait bouillir. Les matières dissoutes ont subi sans doute quelque changement isomérique. Leur histoire offre donc encore quelques incertitudes que nous aurons soin de signaler. Elle se lie étroitement avec celle des tissus qui les fournissent, et nous serons obligés de les confondre dans le même chapitre.

CHONDRINE.

4106. Lorsqu'on maintient des cartilages, exempts d'os, en ébullition au milieu de l'eau pendant plusieurs heures, on obtient une solution peu colorée, qui se prend en gelée par le refroidissement. La substance que les cartilages cèdent à l'eau et qui a été découverte par M. Muller diffère complètement de la gélatine; elle a reçu de ce savant le nom de *chondrine*. C'est surtout aux recherches de MM. Mulder et Vogel fils que nous devons ce qu'on sait de ce curieux produit.

Cette substance peut s'obtenir à l'état de pureté en réduisant des cartilages costaux d'homme ou de veau en morceaux très minces et les faisant bouillir avec de l'eau pendant environ quarante-huit heures. La liqueur filtrée est ensuite évaporée jusqu'à consistance gélatineuse, et le résidu est traité par l'éther bouillant en excès pour lui enlever les dernières traces de graisse. On a ainsi de la chondrine pure.

Lorsqu'on ajoute à une solution de chondrine du sulfate d'alumine, de l'alun, de l'acétate de plomb, du sulfate de fer, on obtient des précipités volumineux, tandis que l'addition des mêmes réactifs ne détermine aucun trouble dans la dissolution de gélatine.

Presque tous les acides minéraux et la plupart des acides organiques ont la propriété de précipiter la chondrine de sa dissolution.

Comme les précipités occasionnés par les acides sont solubles dans le plus petit excès de réactif, ils sont très difficiles à saisir, car l'addition d'une quantité d'acide trop grande empêche la formation du précipité.

Lorsqu'on veut opérer la précipitation au moyen de l'acide sulfurique, par exemple, il ne faut employer qu'une trace de cet acide.

L'acide sulfureux forme dans la dissolution de chondrine, un précipité très abondant qui n'a cependant pas la propriété de se dissoudre dans un excès de cet acide.

L'acide nitrique forme un précipité volumineux, mais qui se dissout facilement dans un excès d'acide.

L'acide phosphorique à trois atomes d'eau précipite la chondrine et la redissout facilement; le précipité qui se forme par l'acide pyrophosphorique est au contraire insoluble dans un grand excès de cet acide. L'action de la chondrine sur l'acide pyrophosphorique peut donc servir de caractère pour le distinguer de l'acide phosphorique non calciné.

L'acide phosphoreux forme, comme l'acide phosphorique, un précipité soluble dans un excès d'acide.

Les acides chlorhydrique et acétique donnent des précipités solubles dans un excès de réactif.

L'acide fluorhydrique rend d'abord la solution nébuleuse; mais, par une plus grande addition, il se forme un précipité insoluble dans un excès de cet acide.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide carbonique dans une solution étendue de chondrine, il se forme à l'instant des flocons qui disparaissent d'abord; mais en continuant le courant de gaz, le fluide prend un aspect laiteux, et à la fin les flocons se réunissent pour former un dépôt blanc très divisé. Le précipité formé ne se redissout pas dans un excès d'acide carbonique. En échauffant le précipité, il devient liquide; il en est de même quand on le laisse pendant quelque temps exposé au contact de l'air. Le fluide visqueux qu'on obtient se comporte entièrement comme la chondrine; il est précipité de nouveau par l'acide carbonique. Lorsqu'on ajoute au précipité formé par l'acide carbonique une petite quantité d'un acide quelconque étendu d'eau, il se produit une écume épaisse provenant du dégagement de l'acide carbonique; la chondrine reste unie à l'acide employé. Le précipité précédent devrait donc, chose bien remarquable, être envisagé comme une combinaison de la chondrine avec l'acide carbonique.

L'acide chlorique forme dans la dissolution de chondrine un précipité soluble dans un excès d'acide.

Le précipité formé par l'acide arsénique ne se dissout pas dans un excès d'acide.

Des traces d'acide tartrique précipitent la chondrine de sa dissolution; le précipité ne se dissout pas dans un excès de réactif.

Les acides oxalique et citrique se comportent de la même manière.

Les différentes substances que nous venons de passer en revue ne produisent aucun changement dans une solution de colle de poisson.

La chondrine a été analysée par MM. Mulder, Scherer et Vogel fils; nous allons rapporter les résultats obtenus par ces chimistes.

	Mulder.	Scherer.	Vogel fils.
Carbone	50,61	50,89	48,97
Hydrogène.......	6,58	6,96	6,53
Azote...........	14,44	14,90	14,55
Oxygène, etc.....	28,37	27,25	29,95
	100,00	100,00	100,00

L'action de l'acide chlorhydrique sur les cartilages est assez remarquable. Nous allons rapporter à cet égard une observation de M. Vogel fils.

Il fit macérer des cartilages de côtes d'homme dans de l'eau à peine aiguisée par de l'acide chlorhydrique, à la température ordinaire, pendant 24 heures. Après ce temps, l'eau acide fut décantée, et les cartilages furent lavés à l'eau distillée, jusqu'à ce que le dernier lavage ne fût plus troublé par le nitrate d'argent.

Les cartilages, ainsi traités, donnent, en les faisant bouillir pendant 24 heures avec de l'eau, une matière entièrement différente de la chondrine et de la gélatine ordinaires. La liqueur filtrée, non acide, fut évaporée en consistance de miel, et ne se prit pas en gelée. Le résidu évaporé, d'un jaune foncé, n'était ni visqueux ni collant, mais se détachait en lames minces par une dessiccation lente. Dissous dans l'eau bouillante, aucun des acides qui précipitent la chondrine ne produisit dans cette dissolution le moindre changement.

M. Scherer a analysé quelques tissus qui produisent de la chondrine. Voici les nombres obtenus par ce chimiste :

	CARTILAGE des côtes.	CARTILAGE des côtes.	MEMBRANE intermédiaire de la cornée.	CHONDRINE
Carbone.	49,496	50,895	49,522	49,96
Hydrogène. . . .	7,133	6,962	7,099	6,63
Azote.	14,908	14,908	14,399	14,44
Oxygène.	28,463	27,235	28,982	28,54
Soufre.	»	»	»	0,38

GÉLATINE.

4107. Indépendamment de la chondrine, il existe une matière bien plus répandue et bien plus anciennement connue , et qui, formant aussi gelée par le refroidissement de sa dissolution, a reçu le nom de *gélatine*.

La gélatine, prend souvent le nom de *colle-forte* dans le commerce , à raison de son emploi ; elle contient, sous cette forme, des substances étrangères, auxquelles elle doit sa couleur qui est jaune, ou brun foncé.

A l'état de pureté, la gélatine est incolore, transparente, dure et douée d'une cohérence grande, mais variable néanmoins en raison des tissus qui l'ont fournie. Elle est inodore et insipide. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau ; elle ne réagit ni à la manière des acides, ni à la manière des alcalis. Lorsqu'on la chauffe, elle se ramollit, répand une odeur particulière, entre dans un état de demi-fusion, se courbe, se boursouffle, et exhale alors l'odeur de la corne brûlée. A l'air, elle prend feu difficilement, fume, ne flambe que pendant quelques instants, et laisse un charbon boursoufflé, difficile à incinérer, dont la cendre consiste en phosphate de chaux. A la distillation sèche, la gélatine donne beaucoup d'ammoniaque , et fournit, en général, les produits ordinaires de la distillation des matières azotées.

Elle se ramollit dans l'eau froide, se gonfle, devient opaque, mais ne s'y dissout pas. Aussi, fait on tremper dans l'eau froide, la colle forte concassée, pour la débarrasser des sels solubles qu'elle renferme, et qui en cristallisant lui font perdre de sa tenacité. Avec une quantité d'eau convenable, elle se dissout, à l'aide d'une douce chaleur. La

dissolution limpide et incolore se prend, par le refroidissement en une gelée transparente, dont la consistance varie, suivant le degré de concentration de la liqueur.

Les colles d'excellente qualité absorbent ainsi jusqu'à six fois leur poids d'eau, sans se dissoudre, et en prenant l'aspect et l'apparence d'une gelée. Les colles du commerce absorbent environ trois fois leur poids d'eau. Celles qui en prennent moins sont de qualité inférieure ; celles qui sont solubles à froid doivent être rejetées.

Un liquide qui ne contient qu'un centième ou au plus un centième et demi de son poids de gélatine, peut encore se prendre en gelée, mais quand il n'en contient qu'un cent cinquantième, il devient seulement gélatineux, sans se solidifier, à proprement parler. Ces phénomènes varient avec la température. En hiver, la gelée est bien plus disposée à prendre qu'en été. Si la dissolution de la gélatine s'effectue trop facilement, la gelée qu'on obtient est moins ferme. En outre, le résultat varie, tant pour les divers tissus, que pour la gélatine provenant d'un même tissu, pris sur des animaux d'âges divers.

Il varie aussi en raison du soin qu'on a mis à la préparation de la gélatine; quand sa dissolution a été exposée à une température supérieure à 100° ; quand elle commence à devenir aigre, elle perd en partie la propriété de se prendre en gelée. Il en est de même, lorsqu'on fait chauffer et refroidir à plusieurs reprises sa dissolution. Si on laisse de la gélatine à l'air libre pendant longtemps, à une température de 16 à 20°, elle devient ammoniacale et se putréfie en répandant une odeur très fétide. L'addition d'une certaine quantité d'acide acétique prévient la putréfaction, sans détruire la force collante.

4108. Dans l'histoire de la gélatine, on confond involontairement trois produits, différents sous le rapport de l'action de l'eau : 1° Les tissus animaux desquels on extrait la gélatine; 2° la dissolution qu'ils fournissent, et qui se prend en gelée par le refroidissement ; 3° la gélatine proprement dite. Ces trois matières ont certains caractères communs sans aucun doute, et s'unissent, par exemple, toutes trois au tannin, mais elles diffèrent pourtant à certains égards.

Ainsi, qu'on fasse bouillir un tissu avec de l'eau, et qu'on laisse la liqueur former gelée, et l'on aura une matière qui

ne pourra pourtant pas être employée utilement comme colle. Mais qu'on fasse évaporer et dessécher cette gelée, et qu'on la redissolve ensuite, et elle produira une bonne colle. On trouvera même de l'avantage à faire ainsi évaporer et redissoudre plusieurs fois la même colle ; elle gagnera par ces opérations en tenacité et en adhésion.

Ainsi, on peut dire avec M. Gannal que le tissu animal, la gelée qui en provient, la colle que celle-ci fournit, sont trois choses à distinguer.

De plus, parmi les tissus animaux, il en est qui fournissent une gelée manifestement impropre à se convertir en colle forte. D'autres fournissent des gelées qui conservent certains caractères d'organisation qui leur assignent des qualités spéciales. Ainsi, rien n'autoriserait à confondre les produits obtenus au moyen des pieds de veau, ceux que donne la matière animale des os, et ceux qu'on retire de la colle de poisson.

La colle de poisson fournit une gélatine qu'on regarde comme organisée, et qui par suite demeure en suspension plutôt qu'elle n'est dissoute dans l'eau.

La gelée des pieds de veau est de son côté très peu adhésive et perd toute propriété collante par des évaporations successives.

Il faut conclure de là que l'étude de la gélatine, et surtout celle de ses variétés reste à entreprendre, et qu'elle pourra jeter un grand jour sur des questions encore indécises.

4109. La gélatine n'est pas sensiblement soluble dans l'alcool, et quand on en verse dans sa dissolution tiède et un peu concentrée, elle se coagule en une masse blanche, cohérente, élastique et un peu fibreuse. Celle-ci adhère au vase avec beaucoup de force. Elle se ramollit dans l'eau froide, comme la gélatine sèche, sans s'y dissoudre. En évaporant l'alcool, il reste pour résidu un faible enduit transparent, très soluble dans l'eau froide, mais qui ne peut pas se prendre en gelée. La gélatine ordinaire, sèche, traitée par l'alcool, lui abandonne une certaine quantité de matière grasse, et quelques matières de nature extractive. La gélatine est d'ailleurs parfaitement insoluble dans l'éther et dans les huiles, tant grasses que volatiles.

La gélatine éprouve, du reste, de la part de l'alcool, quand elle est employée à l'état de gelée, une déshydratation sous l'influence de laquelle elle se contracte beau-

coup. C'est ainsi que Gonnor parvenait à réduire singulièrement la dimension d'une empreinte obtenue par une feuille de gélatine très hydratée, et à la reporter, ainsi réduite, sur la pierre, où elle donnait un type nouveau, tout semblable au premier, mais plus ou moins réduit.

En prenant, au contraire, ces empreintes avec de la gélatine à peine hydratée, et les trempant ensuite dans l'eau, on obtient une dilatation de la feuille qui agrandit les images avec la même régularité.

4110. M. Thénard a reconnu que si l'on fait passer du chlore dans une dissolution de gélatine un peu concentrée, chaque bulle s'entoure d'une matière blanche, élastique, qui la suit à la surface du liquide, et qui au moment où la bulle crève, laisse une masse blanche, visqueuse, collante, et capable de prendre un aspect chatoyant par la malaxation. Il ne faut que peu de chlore pour précipiter toute la gélatine, et dès que ce corps est en excès, le précipité devient d'un jaune clair. La liqueur contient de l'acide hydrochlorique libre, et il n'y reste plus qu'une très petite quantité d'une matière animale en dissolution. La gélatine combinée avec le chlore est insoluble dans l'eau et l'alcool; elle réagit à la manière des acides, propriété dont on peut la dépouiller en la malaxant avec de l'eau tiède : elle exhale l'odeur du chlore ou plutôt de l'acide chloreux qu'elle ne perd même pas, malgré un grand nombre de lavages à l'eau pure. Ce composé singulier contient de la gélatine combinée avec de l'acide chloreux, et probablement un peu altérée dans sa composition, comme le prouve la formation de l'acide hydrochlorique qui reste dans la liqueur. Si l'on dissout cette combinaison au moyen de l'ammoniaque caustique, dans une éprouvette sur du mercure, il se dégage du gaz azote avec une faible effervescence, et la masse se convertit en un mucus bulleux, qui devient peu à peu plus liquide.

La matière blanche dont nous venons de parler, et qui se sépare sous forme d'écume, ne saurait être séchée à 100°, car à cette température elle fond et se colore en brun. Une fois qu'elle a été complètement séchée par son exposition dans le vide, à une température de 30 à 40 degrés, elle ne répand plus l'odeur de l'acide chloreux, et retient cet acide dans une proportion constante.

Cette matière a donné à M. Mulder les nombres suivants :

Carbone........	46,5
Hydrogène... ..	5,8
Azote..........	15,5
Oxygène........	23,4
Acide chloreux...	8,8
	100,0

Ce qui correspond à une combinaison de quatre atomes de gélatine avec un atome d'acide chloreux.

Avant d'avoir été séchée, cette matière retient beaucoup plus d'acide chloreux, dont elle perd une partie par la dessiccation; d'après M. Mulder, ce composé serait formé de deux atomes d'acide chloreux pour trois de gélatine.

La liqueur claire d'où s'est séparée cette matière contient une grande quantité d'acide chlorhydrique. Mêlée avec de l'ammoniaque, et sursaturée avec cet alcali, elle donne par l'évaporation un résidu d'où l'alcool extrait du sel ammoniac et une petite quantité d'une matière extractive colorée en rouge. Sa proportion est si faible qu'on peut la considérer comme une matière tout à fait accidentelle. Le résidu, insoluble dans l'alcool, est blanc, et présente entièrement la composition et les propriétés de la gélatine.

La combinaison de chlore et de gélatine non séchée devient gélatineuse dans l'acide acétique concentré et s'y dissout; l'eau trouble la dissolution, mais le prussiate de potasse ne la précipite point.

La dissolution de gélatine précipitée par le chlore donne, après avoir été saturée avec du carbonate de potasse et évaporée, un mélange de chlorure de potassium avec une petite quantité d'une matière extractiforme jaunâtre, qui fait que le sel répand l'odeur de la colle quand on le calcine.

Ni le brôme ni l'iode ne forment avec la gélatine de combinaison analogue à celle que produit le chlore.

4111. L'acide sulfurique concentré fait subir une altération fort remarquable à la gélatine qu'il convertit en sucre de gélatine, leucine, etc.

L'acide nitrique convertit la gélatine, avec le secours de la chaleur, en acide oxalique.

L'acide acétique concentré rend la gélatine ramollie transparente, et la dissout ensuite; la dissolution ne se

prend point en gelée, mais conserve la propriété de coller. Les acides étendus n'empêchent pas, du reste, la gélatine de se prendre en gelée par le refroidissement.

4112. Les alcalis en dissolution étendue, et l'ammoniaque même concentrée, ne lui enlèvent pas la propriété de se prendre en gelée, mais troublent sa dissolution, en y faisant naître un précipité de phosphate de chaux. La gélatine ramollie se dissout à la température ordinaire, dans une dissolution concentrée de potasse caustique, en laissant un résidu blanc, qui est principalement composé de phosphate de chaux. Si l'on sature exactement la dissolution avec de l'acide acétique, et qu'on l'évapore, elle ne se prend point en gelée; la gélatine altérée et combinée avec de l'acétate de potasse qui reste après l'évaporation, est soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique précipite de cette dissolution, du sulfate de potasse combiné avec la gélatine altérée; et si l'on dissout le précipité dans de l'eau, et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, elle cristallise jusqu'à la dernière goutte. La dissolution aqueuse du sel est précipitée abondamment par l'infusion de noix de galle, par le chlorure de mercure et par le sulfate de sesquioxyde de fer.

Lorsqu'on fait bouillir de la gélatine avec de la potasse caustique, il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, et cette substance se trouve ainsi transformée en un mélange d'environ quatre parties de sucre de gélatine et une partie de leucine. Il faut continuer l'ébullition, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On neutralise ensuite exactement la liqueur par de l'acide sulfurique; on évapore à siccité, puis on épuise par de l'alcool à 0,83 bouillant. Il reste pour résidu du sulfate de potasse. On évapore au bain-marie la dissolution alcoolique jusqu'à siccité, et on traite le résidu par de petites quantités d'alcool à 0,82; la leucine, plus soluble, est entraînée par ce véhicule, tandis qu'on obtient pour reste le sucre de gélatine, qu'on purifie à l'aide de plusieurs cristallisations.

L'hydrate de chaux n'altère point la dissolution de gélatine, qui en dissout beaucoup.

4113. Elle se combine avec plusieurs sels. Sa dissolution dissout une assez grande quantité de phosphate de chaux récemment précipité : c'est pour cela qu'on trouve souvent tant de ce sel dans la colle du commerce.

La dissolution de gélatine n'est précipitée, soit à chaud

soit à froid, ni par une dissolution d'alun ordinaire, ni par celle à laquelle on a ajouté assez d'alcali pour qu'il commence à s'y former un précipité permanent de sous-sulfate d'alumine. Mais par l'addition d'un alcali, le sous-sulfate d'alumine qui se précipite ressemble à de l'alumine pure, mais contient de la gélatine.

Le sulfate de fer neutre n'est pas troublé par la dissolution de gélatine; mais si l'on y ajoute d'abord de l'ammoniaque de manière à obtenir une liqueur d'un rouge foncé intense, celle-ci précipite la colle sous la forme d'un caillot épais, visqueux et rouge clair. La gélatine ramollie et plongée dans une pareille dissolution, durcit, prend une teinte rouge, et devient transparente. Si on mêle une dissolution neutre de sulfate de peroxyde de fer avec une dissolution de gélatine, il se précipite à la faveur de l'ébullition, une combinaison de cette substance avec du sous-sulfate de fer, en flocons d'un rouge jaune.

L'acétate de plomb neutre, et le sous-acétate de plomb, ne précipitent pas la dissolution de gélatine.

Si l'on mêle peu à peu une dissolution de gélatine à une dissolution de bichlorure de mercure, il se produit un trouble qui disparaît promptement. Cet effet continue jusqu'à ce qu'on ait ajouté une certaine quantité du réactif, qui, à dose plus forte, précipite la gélatine tout à coup, sous la forme d'un caillot blanc, cohérent et très élastique. On obtient des précipités analogues avec les nitrates de protoxyde et de peroxyde de mercure, et avec le chlorure d'étain.

Les dissolutions d'argent et d'or ne précipitent pas la gélatine; mais avec le concours de la lumière solaire une certaine quantité du métal se réduit. La gélatine est précipitée par le sulfate de platine en flocons bruns et visqueux, qui noircissent sur le filtre, et sont ensuite faciles à pulvériser. H. Davy regarde ce sel comme un réactif certain pour reconnaître la gélatine.

4114. Il résulte des expériences de M. Mulder que le tannin peut former plusieurs combinaisons stables avec la gélatine. Lorsqu'on ajoute de la colle de poisson pure à une solution d'acide tannique pur, il se précipite une combinaison neutre renfermant un atome de gélatine, un atome d'acide tannique et deux atomes d'eau. Ce composé se présente sous la forme de flocons blancs caséiformes, qui, par la dessiccation, prennent une couleur d'un jaune brun,

s'agglutinent et forment une masse dure, cassante et facile à réduire en poudre.

Mais, ce n'est pas là la seule combinaison qu'on puisse se procurer. Ainsi, d'après H. Davy, 100 parties de la combinaison de gélatine avec du tannin de chêne, contiennent 54 parties de gélatine et 46 de tannin, ou 100 de la première, et 85,2 du second. M. Schiébel, qui a obtenu presque le même résultat, dit que 100 parties de gélatine dissoute, précipitées avec un grand excès d'une dissolution d'une partie d'extrait d'écorce de chêne dans 9 parties d'eau, se combinent avec 118,5 parties de tannin. Lorsque au contraire, il vient à mêler une dissolution très étendue d'extrait d'écorce de chêne avec la dissolution de gélatine, sans précipiter toute cette dernière, il se forme un précipité qui se dépose lentement, et qui contient sur 100 parties de gélatine 59,25 de tannin.

La gélatine s'était donc combinée dans ces précipités avec des quantités diverses de tannin, qui sont entre elles comme 1, 3/2, et 2.

La gélatine absorbe d'autres quantités des autres sortes de tannins, mais jamais au dessous de 60 pour 100, lorsque la liqueur précipitée contient du tannin en excès.

Il serait quelquefois important pour les recherches relatives à la chimie animale, de pouvoir séparer le tannin et la gélatine l'un de l'autre, mais on n'y parvient pas. Une dissolution étendue, tant d'alcali caustique que de carbonate alcalin, en extrait beaucoup de tannin, et laisse des masses gélatiniformes, mucilagineuses, gonflées, qui à l'aide de la chaleur, se dissolvent dans l'alcali comme la gélatine. Après les avoir séparées, on trouve que l'alcali s'est emparé d'une certaine quantité de gélatine, et si l'on fait digérer les masses en question avec de l'eau, celle-ci dissout un peu de gélatine, tandis que le reste se convertit en la combinaison de gélatine et de tannin si lente à se déposer dont il a été parlé plus haut. La gélatine possède la composition suivante d'après M. Mulder :

Carbone..................	50,07
Hydrogène................	6,25
Azote....................	19,32
Oxygène	24,26
	100,00

SUCRE DE GÉLATINE.

4115. M. Braconnot, à qui l'on doit la découverte de ces produits fit digérer pendant vingt-quatre heures 12 gr. de gélatine réduite en poudre avec un poids double d'acide sulfurique concentré ; au bout de ce temps, la couleur du liquide ne s'était point foncée; il ajouta alors un décilitre d'eau, et fit bouillir le mélange pendant cinq heures, en ayant soin de renouveler l'eau de temps en temps. La liqueur, convenablement étendue, saturée avec de la craie, filtrée et évaporée, fournit un sirop qui, abandonné à lui-même pendant un mois, produit des cristaux grenus fortement adhérents au fond du vase, et doués d'une saveur sucrée très marquée. En lavant ces cristaux avec de l'alcool affaibli, afin de les débarrasser du sirop dont ils sont imprégnés, on les obtient presque purs. On peut, du reste, les purifier complètement en leur faisant subir une ou deux cristallisations.

Le sucre de gélatine cristallise assez facilement en mamelons grenus, dès que sa dissolution est concentrée par la chaleur; presque toujours, il se forme immédiatement à sa surface une pellicule cristalline. Lorsque l'évaporation se fait lentement, on obtient des cristaux grenus très durs, croquant sous la dent et affectant la forme de prismes aplatis ou de tables groupées. Sa saveur sucrée est à peu près égale à celle du sucre de raisin. Sa solubilité dans l'eau le rapproche du sucre de lait. Sa dissolution ne donne, avec la levure de bière, aucun indice de fermentation. Il est insoluble dans l'alcool. Soumis à la distillation, il donne un léger sublimé blanc et des produits ammoniacaux. Ce produit qui, par quelques caractères extérieurs, semble se rapprocher du sucre de lait, en diffère entièrement par ses réactions, et notamment par celle de l'acide nitrique. Il ne se forme pas d'acide mucique, en effet, mais bien un acide particulier désigné par M. Braconnot sous le nom d'acide nitro-saccharique.

Après M. Braconnot, MM. Mulder et Boussingault se sont occupés de déterminer la composition du sucre de gélatine. Le dernier de ces chimistes a déduit de ses analyses la formule suivante :

C^{32}............	34,00
H^{36}............	6,36
Az^{8}............	20,05
O^{14}............	39,59
	100,00

Les combinaisons de ce sucre avec les oxydes de plomb et d'argent sont représentées par les formules suivantes :

C^{32} H^{30} Az^{8} O^{11}, 4 Ag O.
Et C^{32} H^{30} Az^{8} O^{11}, 4 Pb O.

La combinaison du sucre de gélatine avec l'oxyde de cuivre serait pareillement représentée par :

C^{32} H^{30} Az^{8} O^{11}, 4 Cu O.

Il suit, de là, que le sucre anhydre, tel qu'il existe dans les combinaisons précédentes, doit être représenté par :

C^{32}............	37,55
H^{30}............	5,86
Az^{8}............	22,16
O^{11}............	34,45
	100,00

Acide nitro-saccharique.

4116. L'acide nitro-saccharique se prépare en dissolvant le sucre de gélatine dans l'acide azotique faible. On chauffe légèrement, et par l'effet d'une évaporation ménagée on voit apparaître des cristaux. Par le refroidissement, la dissolution se prend même en une masse cristalline que l'on soumet à la presse. On purifie l'acide, en le faisant cristalliser à plusieurs reprises.

Pendant la dissolution du sucre dans l'acide azotique, on n'observe pas de dégagement sensible de gaz.

L'acide nitro-saccharique est très soluble dans l'eau ; sa saveur est acide en même temps que légèrement sucrée. L'acide séché dans le vide sec à la température ordinaire présente la composition suivante :

C^{32}.........	1200,0	17,35
H^{48}.........	300,0	4,32
Az^{16}.........	1416,4	20,48
O^{40}.........	4000,0	57,85
	6916,4	100,00

A 110° et dans un courant d'air sec longtemps continué, l'acide desséché dans le vide perd 4 1/2 pour 100 d'eau, mais il prend une légère teinte brune. D'après les analyses précédentes, on aurait, en retranchant cette eau :

C^{32}	1200,0	18,
H^{42}	262,1	4,0
Az^{16}	4116,4	21,5
O^{37}	3700,0	56,8
	6578,5	100,0

Les nitro-saccharates d'argent et de potasse sont représentés par :

$$C^{32}\,H^{34}\,Az^{16}\,O^{33},\;4\;Ag\,O$$
$$\text{Et}\;C^{32}\,H^{34}\,Az^{16}\,O^{33},\;4\;K\,O.$$

Le nitro-saccharate de cuivre cristallise en aiguilles d'un bleu d'azur. Chauffé au dessus de 160°, il détonne. Dans ce sel, l'acide se trouve à l'état où il est après sa dessiccation dans le vide. Le sel de cuivre aurait alors pour formule :

$$C^{32}\,H^{48}\,Az^{16}\,O^{40},\;8\;Cu\,O.$$

Il paraît évident que l'acide nitro-saccharique résulte de l'union directe du sucre de gélatine avec de l'acide azotique hydraté. Ainsi, la composition de l'acide nitro-saccharique cristallisé peut se représenter par :

$$C^{32}\,H^{36}\,Az^{8}\,O^{14},\;4\;Az^{2}\,O^{5}+6\;H^{2}\,O.$$

L'acide tel qu'il existe dans les sels, peut s'exprimer par :

$$C^{32}\,H^{30}\,Az^{8}\,O^{11},\;4\;Az^{2}\,O^{5}+2\;H^{2}\,O.$$

Les nitro-saccharates peuvent être envisagés, soit comme la combinaison d'un azotate et de sucre de gélatine, soit comme la réunion d'un saccharate avec l'acide azotique : l'eau intervient dans tous les cas. On peut même préparer directement les nitro-saccharates, en unissant le saccharate à l'acide azotique, ou les azotates au sucre de gélatine.

CHAPITRE XV.

COLLE FORTE. GÉLATINE. — EXTRACTION DE LA GÉLATINE DES OS. — NOIRS D'OS DIVERS.

4117. Parmi les matières propres à fournir la gélatine par leur simple ébullition avec l'eau, il en est quelques unes qui, par leur abondance ou par la qualité particulière du produit qu'elles fournissent, donnent naissance à diverses industries. Celles-ci ont pour objet, tantôt de fournir une gélatine douée de la propriété collante à un degré plus ou moins marqué, tantôt de produire une gélatine pure et insipide, propre à faire partie de nos aliments. Nous allons étudier successivement les procédés appliqués dans diverses circonstances, et faire connaître les produits qu'on en retire.

Depuis un temps immémorial, on extrait la gélatine des peaux et des matières animales molles. M. Darcet a fait voir que les os traités convenablement peuvent donner de la colle forte qui ne le cède en rien à la colle obtenue par les procédés anciens et qui sont encore le plus généralement employés. Mais le procédé qui consiste à attaquer les os par l'acide hydrochlorique peut seul donner de semblables résultats; quant à l'autre, c'est à dire le procédé où les os sont soumis à l'action de l'eau ou de la vapeur, en vase clos, la haute température dont on fait usage pour l'extraction de la gélatine, altère nécessairement celle-ci; le produit obtenu ne peut donc pas être doué de la même qualité collante; il est toujours plus ou moins soluble dans l'eau.

Les matières animales molles qui peuvent donner naissance à de la colle forte, sont nombreuses; les plus employées sont :

Les débris de peaux non tannées, provenant des tanneries, des mégisseries, des maroquineries, etc., etc. Les peaux de lapins, privées de leurs poils; les rognures des parcheminiers; les tendons, les intestins, et même les muscles de tous les animaux; en un mot, toutes les substances animales, qui donnent de la gélatine par une simple ébullition avec l'eau.

Voici le rendement en colle fabriquée de quelques-unes de ces *colles-matières*.

	Production en colle fabriquée.
Débris de peaux provenant de la mégisserie, et dépouillées de graisse et de parties charnues	0,44 à 0,46
Epiderme des peaux provenant de la préparation de la buffleterie	0,30 environ
Rognures des cuirs venant de Buenos-Ayres; attaches des caisses d'emballages qui viennent du Brésil, etc	0,56 à 0,60
Gros tendons des jambes de bœufs, mêlés avec de petits os et des portions de muscles, etc	0,35
Rognures de parcheminerie	0,62
Rognures de tannerie; débris, comprenant des oreilles de moutons et de veaux, des pieds avec les tendons, les petits os et les ergots; des débris de peaux, etc. Ces colles-matières, quand elles ne sont pas fraudées, donnent	0,38 à 0,42
Débris de peaux des emballages d'indigo	0,50 à 0,55
Têtes de veaux provenant des tanneries	0,44 à 0,48
Peaux de lièvre, de lapin	0,54

4118. Toutes les fois que les colles-matières fraîches ne sont pas employées de suite à la préparation de la colle forte, on est obligé de leur faire subir un traitement qui permette de les conserver jusqu'à l'emploi.

Cette conservation forme souvent la base d'une industrie particulière, qui a pour but de prévenir la fermentation des matières premières et de les dessécher pour éviter les frais de transport. On obtient ces résultats, en les faisant macérer simplement pendant 15 à 20 jours dans un lait de chaux que l'on renouvelle plusieurs fois. Après les avoir retirées du bain de chaux, on les étend en plein air pour les égoutter et les faire dessécher; on active cette dessiccation, en les retournant plusieurs fois par jour, à l'aide d'une fourche. Lorsque la dessication est suffisante, on emballe les matières et elles sont expédiées au fabricant de colle.

L'eau de chaux sert à dissoudre le sang et quelques parties molles; elle attaque l'épiderme et prédispose le tissu à se

transformer plus facilement en gélatine. Avant d'employer *ces colles-matières*, le fabricant de colle forte est dans l'usage de compléter ces effets, en les immergeant dans un lait de chaux faible, qui les débarrasse encore de quelques matières animales solubles. Lorsqu'elles sont bien gonflées et pénétrées, on les rince à l'eau, à plusieurs reprises, pour leur enlever l'excès de chaux, puis on les étend sur un dallage en pierre ou sur des claies et on les retourne de temps en temps, afin de carbonater la chaux libre qui pourrait altérer la gélatine au moment de l'extraction.

4119. Après ces opérations préliminaires, les colles-matières préparées sont portées de suite dans la chaudière d'extraction, qu'on remplit comble.

La chaudière est en cuivre ou en fer; elle est placée directement au dessus d'un foyer, et son fond, bombé intérieurement pour mieux résister au feu, est muni à sa partie la plus déclive, d'un robinet qui sert à soutirer la solution gélatineuse. Elle doit être munie d'un double fond percé de trous, facile à enlever, et qui sert à empêcher le contact immédiat des matières avec le fond de la chaudière. Une pratique simple et facile à introduire dans toute fabrique un peu importante consisterait à introduire les colles-matières dans la chaudière, au moyen d'un filet métallique qui retiendrait les résidus et que l'on enlèverait après chaque opération. Une petite grue ou une simple poulie, pourrait ainsi desservir 3 ou 4 chaudières disposées en cercle, et économiserait une grande partie de la main d'œuvre.

Dans ce cas, il deviendrait très facile de traiter les colles-matières, d'après le principe d'épuisement continu, c'est à dire de les faire passer successivement dans 3 chaudières. La première d'entre elles, dans un travail continu, contiendrait une dissolution qui aurait déjà reçu 2 passages, et la troisième renfermerait de l'eau pure. De cette façon, les matières premières seraient mieux épuisées et, ce qu'il y a de plus important, seraient épuisées plus rapidement. On activerait certainement encore l'extraction de la gélatine, en disposant dans la chaudière un tube central, comme on le fait dans les appareils de lessivage à circulation. La dissolution gélatineuse, circulant sans cesse de bas en haut et de haut en bas, renouvellerait continuellement les contacts, ce qui rendrait l'extraction plus facile. Dans ce cas, bien entendu, la chaudière serait

munie d'un couvercle. L'opération marcherait mieux aussi et le chauffage serait plus économique, si un seul générateur chauffait les trois chaudières munies d'un double fond dans lequel s'introduirait la vapeur.

Le principe qui doit présider à la fabrication de la colle forte, consiste à maintenir la température suffisamment basse, et à procéder à l'extraction avec une grande rapidité. Sans cela, la gélatine s'altère et ne donne qu'une colle peu adhésive et soluble en grande proportion dans l'eau froide.

Quel que soit l'appareil d'extraction employé, voici comment l'opération s'exécute, en général. Lorsque la chaudière contient une quantité suffisante de *colles-matières*, on la remplit d'eau aux 2/3. Si l'eau est déja un peu chaude, elle n'en vaut que mieux pour la rapidité de l'extraction et l'économie du combustible; aussi, dans quelques usines, fait-on circuler les produits de la combustion, qui s'échappent des carnaux de la chaudière, sous une seconde chaudière remplie d'eau et assez élevée, pour qu'on puisse la vider entièrement dans la première.

Lorsque tout est disposé, on met le feu sous la chaudière d'extraction. Dès que l'ébullition se manifeste, les matières s'affaissent peu à peu, le liquide augmente de volume et finit par les submerger entièrement. Il est bon alors de renouveler les surfaces de temps en temps, en agitant les matières au moyen d'une spatule en bois. On soutire même par le robinet du fond de la chaudière, une partie de la dissolution qu'on projette sur la surface. Ces manipulations se feraient d'elles-mêmes et beaucoup mieux dans l'appareil à circulation que nous avons indiqué plus haut.

4120. Lorsque l'opération en est arrivée là, il y a plusieurs manières de la terminer; mais elles se résument toutes en deux méthodes principales. L'une, qui donne les produits les plus tenaces et de la meilleure qualité, consiste à fractionner les produits de la dissolution, de manière à ce qu'ils restent le moins longtemps possible sur le feu. L'autre, qui donne des produits d'une assez belle apparence, mais de moindre qualité, consiste à prolonger la cuite des matières, jusqu'à ce qu'elles soient entièrement fondues. Dans ce cas, la gélatine qui a été extraite dans les premières heures de l'opération reste exposée, jusqu'à la fin, à la température de l'ébullition et s'altère inévitablement. Les pro-

duits de cette seconde méthode jouissent cependant d'une assez bonne réputation, qu'ils doivent plutôt à leur belle apparence qu'à leur qualité. On les connaît dans le commerce sous le nom de colle Givet. La colle façon anglaise se rattache à ce dernier procédé. La colle de Flandre au contraire se rattache au premier, et elle est d'excellente qualité, lorsqu'on a pris tous les soins convenables dans sa préparation.

La seconde méthode donne aussi la colle dite de Paris, qui a discrédité pendant si longtemps nos produits, même lorsqu'on parvint à faire aussi bien et mieux qu'ailleurs dans nos ateliers. Cette colle n'est guère plus employée que dans quelques applications qui exigent réellement des produits défectueux. Ainsi, elle est meilleure que toute autre pour le travail de la chapellerie, parce qu'étant très hygrométrique, elle conserve au feutre une souplesse convenable.

Lorsqu'on travaille par la méthode des produits fractionnés, il faut, dès que la dissolution gélatineuse est assez concentrée pour prendre en gelée ferme par le refroidissement, arrêter le feu ou la vapeur, laisser reposer le liquide pendant un quart d'heure, et le soutirer doucement par le robinet du fond dans une chaudière inférieure, chauffée d'avance à 100°. Cette chaudière doit être entourée de corps mauvais conducteurs de la chaleur, afin que la température de la dissolution s'y maintienne assez élevée pour que les corps étrangers en suspension dans le liquide, puissent s'en déposer. Au bout de quatre à cinq heures de repos, on soutire la colle pour la mouler.

Pendant que le dépôt se fait, on a eu soin d'immerger de nouveau les colles matières restant dans la chaudière, en employant pour cela l'eau chaude contenue dans la chaudière supérieure. On continue alors l'ébullition, jusqu'à ce que la solution gélatineuse soit de nouveau assez concentrée pour se congeler par le refroidissement; on soutire avec les mêmes précautions que l'on a déjà prises. Enfin, on répète une troisième fois l'opération; mais, comme le liquide que l'on obtient n'est plus assez dense pour se prendre en masse, on le concentre par l'addition des rognures de colle d'une précédente opération. Lorsque cela n'est pas suffisant, on évapore vivement la solu-

tion dans la chaudière de dépôt elle-même qui est munie à cet effet d'un foyer supplémentaire.

Quant aux résidus, on les retire immédiatement de la chaudière, et on les soumet tout chauds à l'action d'une forte presse qui en exprime la plus grande partie de la dissolution interposée. On réunit ce liquide à celui de la troisième ébullition.

Lorsque la solution gélatineuse de cette troisième ébullition est suffisamment concentrée, il est nécessaire, pour que sa clarification s'opère bien, d'y ajouter à peu près $\frac{1}{500}$ d'alun en poudre, d'agiter vivement, puis de laisser reposer le liquide pendant quatre ou cinq heures, en couvrant la chaudière, pour prévenir les pertes de chaleur.

Les trois cuites successives donnent évidemment des colles de qualités différentes; cependant, les colles obtenues avec les deux dernières cuites sont encore supérieures aux colles de Givet.

4121. Pour préparer les colles par le second procédé, on ajoute de suite dans la chaudière d'extraction toute l'eau nécessaire, pour que la solution de la presque totalité de la gélatine contenue dans la colle-matière, soit après la cuisson à un degré de concentration suffisant pour se prendre en masse par le refroidissement.

On prolonge donc, la cuisson des matières, jusqu'à ce qu'elles soient complètement fondues. On doit éviter tout ce qui pourrait troubler la solution ; on écume la matière graisseuse mêlée de chaux, qui se sépare pendant l'ébullition; on soutire le liquide avec précaution dans la chaudière inférieure. Là, on clarifie la solution, en y ajoutant $\frac{1}{650}$ du poids du liquide d'alun en poudre. Pour que la clarification s'opère bien, il est nécessaire de porter de nouveau le liquide à l'ébullition, au moyen du foyer supplémentaire. Enfin, au bout d'une heure on abat le feu, on couvre la chaudière, on laisse déposer le liquide chaud pendant quelques heures, puis on le soutire dans les moules.

Le marc qui est resté dans la chaudière d'extraction est repris par l'eau ; la faible solution qu'on en obtient sert, dans l'opération suivante, au lieu d'eau pure; quant au marc lui-même, il est mis en presse, comme nous l'avons dit, en parlant du premier procédé.

Si le mode d'extraction de la gélatine diffère, il n'en est

pas de même des opérations suivantes, qui peuvent être les mêmes, quel que soit le procédé; voici en quoi elles consistent.

4122. Les moules dans lesquels on reçoit la solution gélatineuse sont ordinairement en bois de sapin, et ont une certaine dépouille, pour que le pain de gélatine puisse facilement en sortir. Ces moules doivent être tenus dans un état de propreté rigoureuse; sans cela, ils deviendraient un foyer de fermentation et la colle ne tarderait pas à perdre de sa qualité; il serait même bon, peut-être, de les remplacer complètement par des moules de même forme en zinc. Lorsqu'on veut remplir les moules, on les place à côté les uns des autres, sur des chantiers fixes et parfaitement horizontaux. On pose sur le premier moule à remplir, un large entonnoir à fond plat qui s'appuie sur ses rebords, puis on met dans cet entonnoir un petit tamis pour réunir les impuretés de la colle que l'ouvrier verse avec un seau. Chaque moule est ainsi rempli ras, à son tour. Le dallage en pierre, placé au-dessous des moules, doit être légèrement incliné et arrangé de façon qu'on puisse recueillir la gélatine perdue.

L'atelier dans lequel sont placés les moules, doit être maintenu à une température aussi basse que possible, afin que la gélatine se prenne en gelée mieux et plus vite. Les fabricants devront donc veiller au choix de son emplacement, ainsi qu'à sa construction, afin qu'il remplisse cette condition importante. Avec les moules en zinc dont nous avons parlé plus haut, il serait possible, et cela n'aurait probablement aucun inconvénient, d'avancer la congélation, en plongeant les moules dans un bain d'eau froide lentement renouvelée. Dans la méthode que l'on suit aujourd'hui, la prise n'a lieu qu'au bout de 12 à 18 heures; lorsqu'elle est suffisante, on monte immédiatement les moules dans les étages supérieurs, disposés en séchoir et dont les parois, exposées à tous les vents, sont fermées de persiennes. Les pains de gélatine étant détachés des parois du moule, au moyen d'une grande lame de couteau trempée dans de l'eau pour empêcher l'adhérence de la gélatine, on les renverse sur une table mouillée aussi d'avance avec une éponge. En enlevant les moules, les pains restent sur la table. On les divise en feuilles horizontales au moyen d'un fil de cuivre tendu à la manière des lames de scie, et

guidé par des règles, entailliées à des distances égales à l'épaisseur d'une feuille de colle. Après cette première division, on procède au second découpage, suivant les dimensions en surface que l'on veut donner aux feuilles de colle. Pour plus de facilité, ces dimensions sont tracées en lignes creuses sur la surface inférieure du pain; pour cela, les moules doivent porter sur leur fond des lignes en relief, perpendiculaires les unes aux autres.

M. Grenet qui se livre avec succès à la fabrication de colles d'une qualité supérieure, découpe les pains de gélatine en feuilles extrêmement minces. A mesure que les pains de gélatine sont découpés, les feuilles sont disposées avec précaution, sur des filets tendus par des cadres en bois. Lorsque la surface des filets est suffisamment recouverte de gélatine, on place les châssis les uns au dessus des autres à 5 ou 6 centimètres de distance, en les faisant glisser sur des tasseaux en bois, fixés sur des montants verticaux. Pour rendre l'action de l'air plus égale, il faut retourner la colle deux ou trois fois par jour.

4123. La dessiccation de la colle forte est une des parties les plus chanceuses de la fabrication. La température extérieure, l'état de l'atmosphère, influent singulièrement sur le produit, surtout pendant les premiers jours. Une température trop élevée ramollit la colle qui passe à travers les mailles et adhère si fortement aux cordes qu'on est obligé de tremper les filets dans l'eau bouillante pour la retirer. La gelée, en congelant l'eau interposée, fait fendiller les feuilles, et dans ce cas, on est presque toujours obligé de refondre la colle. Un orage, l'état électrique de l'atmosphère, suffisent pour faire tourner toute une portée de colle, même celle qui se trouve depuis 2 ou 3 jours sur les filets, auquel cas, il y a une perte énorme.

Un brouillard, très léger même, si on le laisse s'introduire dans le séchoir pique la colle, lui ôte de sa valeur, et oblige souvent même de la refondre en totalité ou en partie.

Un vent sec et chaud a l'inconvénient de dessécher trop rapidement la colle; le retrait subit qu'elle éprouve la fait fendiller partout. Le seul remède qu'on puisse opposer à tous ces inconvénients consiste à éviter de travailler par les grandes chaleurs et pendant les grands froids; les saisons les plus favorables sont donc le printemps et l'au-

tomne. D'ailleurs, la fermeture plus ou moins complète des persiennes du séchoir, est le seul moyen qu'on puisse employer contre les accidents du temps, pendant les saisons de travail. Il est probable qu'on arriverait à rendre le travail continu, en prenant d'avance toutes les précautions nécessaires dans les dispositions des bâtiments, et surtout en construisant un séchoir à air chaud, capable de remplacer l'action de l'air, dans les mauvais temps.

Quoi qu'il en soit, en sortant du séchoir à air libre, la colle conserve trop de souplesse pour être livrée au commerce; on est toujours obligé d'achever la dessiccation dans une étuve.

Enfin, une dernière façon que l'on donne à la colle pour lui procurer une belle apparence, constitue le lustrage. Pour l'obtenir, on plonge une à une, les feuilles sèches dans un baquet plein d'eau chaude; on les frotte vivement avec une brosse humectée, et on les place au fur et à mesure sur une claie, qui est portée à l'étuve. Quelques heures suffisent pour chasser l'eau dont les tablettes ont été mouillées; on peut alors les mettre en tonneaux et les expédier au loin.

4124. Les colles bien fabriquées doivent, après toutes les opérations que nous venons de décrire, avoir les caractères suivants :

Elles sont peu ou point colorées, assez claires, à cassure conchoïde; les bords des feuilles doivent être un peu ondulés. Plongées dans l'eau froide, on les voit se gonfler beaucoup, mais sans se dissoudre. Ainsi, on peut voir, dans le commerce, des peignes dits en écaille factice, qui sont obtenus au moyen d'une colle-forte de première qualité; ces peignes plongés dans l'eau froide prennent un volume considérable sans cependant se dissoudre, ce qui arriverait si pour les fabriquer on faisait usage de la colle cuite pendant trop longtemps.

Les colles qui possèdent tous les caractères que nous venons d'indiquer sont les plus tenaces et les plus inaltérables à l'humidité; on ne peut guère les obtenir que par le premier procédé, celui qui consiste à traiter les matières premières par dissolutions fractionnées.

Les colles obtenues par le second procédé sont toujours moins tenaces et toujours plus ou moins solubles dans l'eau froide. Elles sont quelquefois si mal fabriquées,

qu'elles attirent fortement l'humidité de l'air. La colle, dite de Paris ou des chapeliers, en est un exemple frappant.

Nous allons, du reste, passer en revue les différentes colles du commerce, en les rangeant par ordre de qualité et en indiquant, pour chacune d'elles, quelques modifications apportées aux deux méthodes générales dans lesquelles rentrent tous les procédés.

1° La plus belle qualité de colles livrées au commerce est sans contredit celle qui se prépare dans la fabrique de M. Grenet, de Rouen, qui a su réunir dans son établissement les méthodes de fabrication fondées sur les meilleurs principes. Il emploie, pour matières premières, les peaux des jeunes animaux et les cartilages des os de veaux. En ayant soin de ne pas élever trop haut la température de la solution gélatineuse, et surtout d'activer l'extraction de la colle, il obtient ces magnifiques colles blanches et transparentes bien connues dans le commerce sous le nom de grenetine.

M. Grenet prépare aussi des pains à cacheter gélatineux, ou plutôt des plaques minces et parfaitement lisses, propres à les fournir. On les obtient en coulant la gélatine sur des glaces parfaitement horizontales et munies d'un rebord égal à l'épaisseur de la feuille que l'on veut produire. La glace est lubrifiée avec du fiel de bœuf, sans cela le retrait occasionné par la dessiccation de la colle dépolirait le verre. Après le refroidissement, on découpe la gélatine en carrés rectangles, ou pains à cacheter, au moyen d'un emporte-pièce. Les feuilles divisées sont ensuite portées au séchoir.

La colle Grenetine sert à préparer des gelées alimentaires, à coller les vins, à apprêter certains tissus; en un mot, elle remplace la colle de poisson dans quelques usages.

2° Les meilleures colles, après la grenetine, qui est pour ainsi dire un produit de luxe, sont celles qui ont été obtenues par le procédé des produits fractionnés, et surtout les colles d'os obtenues par l'acide chlorhydrique.

On peut même résumer le classement des colles du commerce de la manière suivante, qui rattache étroitement leurs qualités à leurs provenances.

1° *Gélatine des os par les acides*; ce sont les meilleures colles. La grenetine et les colles de Rouen, de Bouxvillers, ec., en donnent une idée.

2° *Colles fortes provenant des peaux des animaux sauvages.* Elles sont très bonnes et renferment les bonnes colles de Hollande, de Cologne, de Flandre, la colle anglaise, la colle de Givet, etc.

3° *Colles fortes provenant de peaux d'animaux domestiques.*; ce sont les plus faibles. Les colles d'Alsace, de Souabe, d'Allemagne, de Paris, appartiennent à cette catégorie.

4125. Les applications de la gélatine et de la colle forte sont extrêmement nombreuses. La première sert, comme nous l'avons vu, à préparer des gelées alimentaires et pharmaceutiques, des bouillons, des bains gélatineux, etc.

On emploie la colle d'une belle qualité à l'encollage et à l'apprêt des cotons et des tissus de drap; elle sert aussi en concurrence avec la colle de poisson à obtenir le sparadrap adhésif ou taffetas d'Angleterre, les plaques Rochon, qui remplacent avec tant d'avantage les tables de corne qui servaient autrefois sur les vaisseaux à la place de carreaux de verre.

Pour obtenir ces plaques d'une grande transparence, on prépare à chaud une dissolution de colle de poisson ou de belle colle forte, dans laquelle on plonge des gazes métalliques en laiton, bien tendues. On laisse un peu sécher, puis on répète les immersions jusqu'à ce que les plaques aient l'épaisseur convenable. Pour préserver ces carreaux factices des effets de l'humidité, on les vernit à l'extérieur. On comprend que pour cette application les colles les plus blanches et les plus transparentes devront toujours avoir la préférence.

Les colles de qualité supérieure remplacent avec économie la colle de poisson pour la clarification des vins; il n'en est pas de même pour la bière, et c'est à tort qu'on en a conseillé l'emploi dans cette circonstance. Cette boisson ne contient pas de tannin qui puisse précipiter la gélatine, la clarification ne peut donc se faire qu'au moyen de la colle de poisson, qui, au moment de l'emploi, garde encore sa structure membraneuse.

Les belles gélatines servent encore à préparer la colle liquide, rendue imputrescible par une addition d'alcool ou de 5 pour 100 d'acide chlorhydrique, qu'on emploie pour fixer l'essence d'Orient dans l'intérieur des perles fausses. Elles servent aussi à obtenir des capsules pharmaceutiques

de toutes formes, à préparer des pains à cacheter, des cartes de visites, des fleurs artificielles, enfin à obtenir la colle à bouche que les dessinateurs emploient si fréquemment pour coller leur papier à dessin.

Les colles ordinaires ont des applications plus importantes encore que celles qui viennent d'être indiquées. Tout le monde connaît leur emploi usuel dans la menuiserie, l'ébénisterie, etc., comme substance adhésive.

On en faisait autrefois une grande consommation pour le collage des papiers ; mais, depuis que ce produit se fabrique à la mécanique, on ne l'emploie plus guère que pour les papiers à dessiner.

La colle forte sert à préparer le carton-pierre et les rouleaux imperméables des imprimeurs; le chapelier en fait usage pour préparer ses feutres, etc. Enfin, dans ces derniers temps, on a fait usage de colle forte parfaitement fabriquée pour préparer de l'écaille factice.

4126. Nous avons mentionné souvent dans ce qui précède la gélatine des os, sans entrer dans aucun détail sur son extraction. Nous avons voulu réunir en effet dans un seul article tout ce qui se rattache à cette industrie, sur laquelle nous allons donner maintenant quelques détails circonstanciés.

Deux procédés bien différents, l'emploi des acides et celui de la vapeur, vont nous donner le moyen d'extraire la gélatine des os :

Ces deux procédés atteignent le même but; mais, dans le premier cas, la gélatine reste pour résidu; dans le second cas au contraire, la gélatine est entraînée en dissolution, et le squelette osseux reste et peut être employé à la fabrication du noir animal.

4127. *Gélatine par les acides.* Déjà, nous avons eu occasion de parler de ce procédé dans le premier volume de cet ouvrage. C'est en 1812 que M. Darcet le pratiqua en grand pour la première fois.

Lorsqu'on traite les os par de l'acide hydrochlorique très étendu, on dissout entièrement les sels calcaires, qui entrent dans leur composition, et on obtient pour résidu le tissu cellulaire, qui, tout en conservant la forme primitive de l'os, est devenu transparent et flexible.

C'est ce tissu, convenablement purifié par d'abondants lavages, qui sert à préparer la gélatine, et dans quelques circonstances la colle-forte. Il suffit, pour obtenir ces

résultats, de placer les os ramollis dans une chaudière à moitié pleine d'eau, et de soumettre le tout à l'ébullition. La gélatine se dissout complètement ; on en obtient à peu près de 15 à 22 pour 100 du poids des os employés. Les cornillons fournissent en général 25 pour 100 et les os ordinaires 15 au plus.

Les os destinés à être attaqués par l'acide hydrochlorique doivent d'abord recevoir un lavage à froid, destiné à entraîner les matières étrangères qui consommeraient inutilement une partie de l'acide. On les réduit ensuite en morceaux, comme on le fait dans la fabrication du noir animal, afin d'en extraire par l'ébullition, la graisse que leur tissu peut renfermer. Les os débouillis sont mis à digérer dans de grands bacs en bois, avec un poids égal d'acide hydrochlorique étendu d'une quantité d'eau suffisante pour que le degré de l'acide descende de 22° à 6 degrés Baumé. De plus, les bacs devront être à l'abri du soleil ou d'une température un peu élevée. Sans ces précautions, une partie de la matière animale elle-même, pourrait être attaquée. On peut, en diminuant le degré de l'acide, prévenir les effets d'une température trop élevée et réciproquement en hiver on est obligé de forcer la dose d'acide. Après vingt-quatre heures d'immersion, on soutire la dissolution acide que l'on fait couler dans des réservoirs inférieurs contenant de nouvelles matières qui épuisent l'acide libre ; on la remplace par une égale quantité d'acide nouveau. En un mot, pour consommer le moins d'acide possible, les os doivent être lavés méthodiquement ; et tout compte fait, on arrive à cette conclusion, que pour dissoudre tout le phosphate de chaux, on a employé un poids égal à celui des os, en acide hydrochlorique.

Il faut à peu près dix jours, en tout, pour dissoudre convenablement le phosphate de chaux, sans attaquer la gélatine. Au bout de ce temps, on donne cinq ou six lavages à l'eau froide pour enlever les dernières traces d'acide. Si la localité le permet, on jette les os épuisés dans un courant d'eau, et même, pour plus de sûreté, on les porte dans des cuves renfermant un lait de chaux, ou dans une faible solution de carbonate de soude, et on les y laisse pendant quelques jours.

Lorsqu'on veut préparer de la *colle forte* au moyen des os ramollis, il est nécessaire après le chaulage, de les faire sécher complètement et de les emmagasiner jusqu'à l'épo-

que la plus favorable à cette fabrication. Sans cette précaution, les produits obtenus seraient de moins bonne qualité ; ce qui tient probablement à la nécessité de laisser à la chaux le temps de se carbonater. M. Schattenmann a reconnu que la dessiccation préalable est même indispensable, la chaux pouvant toujours altérer la gélatine, au point de la rendre très inférieure.

A Bouxvillers, pour convertir en colle forte les matières desséchées, on les fait bouillir dans des chaudières en cuivre ou mieux en tôle et même en fonte, à l'air libre, à trois reprises différentes pour que l'épuisement soit plus complet et que la dissolution soit plus concentrée. Cette dissolution obtenue avec une quantité d'eau juste suffisante pour éviter l'évaporation, est mise à déposer dans un cuvier entouré de corps mauvais conducteurs de la chaleur. Enfin, on la soutire à clair dans des moules de bois garnis de plomb. Les pains refroidis et extraits des moules, sont découpés en feuillets minces que l'on fait sécher sur des réseaux pareils à ceux qu'on emploie dans la fabrication ordinaire de la colle forte.

La colle forte, obtenue des os par le procédé que nous venons de décrire, et avec tous les soins désirables, est d'excellente qualité, et se montre supérieure même aux colles extraites des peaux d'animaux. Dans une grande exploitation, on compte sur les rendements suivants : 1° pour 300 kil. de cornillons ou d'os de la tête et du crâne, traités par 300 kil. d'acide hydrochlorique on a 100 kil. de résidu, qui donne en définitive 66 et même 70 d'excellente colle forte, soit 22 à 23 pour 100 du poids des os ; 2° pour 450 des autres os, traités par 450 kil. d'acide, on a également 100 de résidu et 66 à 70 de colle, soit 14 à 15 pour 100 du poids des os.

Dans les mêmes circonstances, le procédé à la vapeur à haute pression, qui nous reste à décrire, ne donne que 15 p. 100 de colle forte d'assez mauvaise qualité. Malgré cette grande différence dans les produits, le procédé par l'acide hydrochlorique est fort peu employé, tandis que l'autre est en usage dans une foule d'usines. Cela s'explique facilement : l'acide chlorhydrique est fort cher dans la plupart des localités ; les fabricants de soude, seuls, peuvent l'avoir à bas prix. A Paris, l'acide chlorhydrique vaut 14 fr. les 100 kilog. et ce prix contrebalance, et bien au delà, la différence de production. D'un autre côté, lorsqu'on

extrait la gélatine par la vapeur, les os peuvent encore servir à la préparation du noir.

Si la gélatine est fabriquée avec des os propres et destinés aux usages alimentaires, on en termine la préparation après son parfait lavage en la mettant dans un filet qu'on plonge dans l'eau bouillante pendant deux ou trois minutes. On la secoue, encore toute chaude, dans des sacs de toile molle, sèche et propre. Cette opération a pour objet d'enlever à la gélatine le plus de graisse possible. On trouve de l'avantage même, si elle doit être conservée longtemps, à la vernir, en la plongeant dans une solution de gélatine chaude et concentrée. On préserve ainsi la graisse qu'elle retient encore de toute altération ultérieure.

La graisse qui s'obtient dans les divers traitements de ces os, soit avant le traitement par les acides, soit pendant, soit après ce traitement est vendue comme suif d'os aux savonniers, aux fabricants de lampions, etc.

La liqueur acide saturée par la craie donne un dépôt de phosphate de chaux impur qui est d'un excellent emploi comme engrais. La solution surnageante renferme du chlorure de calcium qu'on utilise soit pour l'usage des glaciers, soit dans la fabrication des sels ammoniacaux.

Du reste, mieux vaut se servir de la liqueur acide elle-même, pour saturer les eaux ammoniacales provenant de la distillation des matières animales; le phosphate de chaux qui se dépose est toujours utilisé comme engrais, ou pour l'extraction du phosphore.

La gélatine ainsi extraite des os de bœuf est d'une conservation sûre et d'un facile emploi. Pour s'en servir, il suffit de la faire tremper pendant quelques heures et de la laver à l'eau froide. On peut ensuite l'introduire dans le bouillon ou toute autre préparation culinaire.

La gélatine qui provient des os de mouton conserve souvent l'odeur du suif. On en fait donc peu d'usage dans les préparations alimentaires; mais on la réserve pour remplacer la colle de poisson dans les apprêts des étoffes, dans la fabrication des perles fausses, etc.

Du reste, en dissolvant ces gélatines dans l'eau bouillante et évaporant la liqueur, on prépare des tablettes de gélatine plus ou moins pures de goût et propres à servir au collage des vins, comme à épaissir et donner du corps aux sauces des ragoûts, etc.

Enfin, par des traitements semblables à ceux que nous

avons décrits, on en prépare des colles de diverses qualités, parmi lesquelles il faut compter les meilleures colles qu'on trouve dans le commerce.

4128. *Gélatine par la vapeur.* C'est à Papin que l'on doit les premiers essais tentés pour extraire la gélatine des os au moyen de la vapeur à haute température. Ce célèbre expérimentateur remarquant qu'il fallait une température au dessus de 100° pour extraire la gélatine des os, imagina de faire bouillir ces derniers dans un vase fermé appelé de nos jours marmite de Papin ou autoclave.

L'appareil que l'on emploie dans le midi pour extraire la gélatine par le procédé de Papin, consiste simplement en une chaudière autoclave, munie d'un trou d'homme pour le chargement et le déchargement des os et d'un robinet de vidange; cette chaudière est chauffée directement à feu nu, l'extraction se fait sous une pression moyenne de trois atmosphères; comme on le voit, c'est encore le procédé de Papin dans toute son originalité.

En l'année 1817, M. Darcet améliora singulièrement le procédé de Papin; au lieu d'employer comme lui une seule chaudière exposée directement à l'ardeur du feu, il imagina de rendre indépendant l'appareil à produire la vapeur, de l'appareil à extraire la gélatine; en un mot, la vapeur fut produite par un générateur tout à fait isolé.

Le procédé de M. Darcet, employé aujourd'hui, consiste à exposer les os concassés et renfermés dans un cylindre formé d'une toile métallique, à l'action de la vapeur d'eau ayant une température maximum de 106°. Le réseau métallique, qui renferme les os, est introduit dans un cylindre en fonte assez solide pour résister à la pression de la vapeur. Ce cylindre est fermé hermétiquement; l'ouverture supérieure est munie d'un trou d'homme, ajusté avec soin, et que l'on peut ouvrir à volonté, pour introduire ou retirer le réseau métallique. Les cylindres en fonte ont ordinairement 1 mètre de hauteur et un diamètre de $0^m,33$; on peut, à chaque opération, traiter à peu près 35 kilog. d'os.

Un tube muni d'un robinet amène la vapeur du générateur dans chacun des cylindres. Il est donc facile de régler à volonté la température et la durée de l'opération.

La vapeur que l'on fait arriver dans l'intérieur des cylindres se condense sur les os, pénètre jusque dans les

cellules les plus internes, expulse d'abord la graisse, puis agissant sur le tissu cellulaire, détermine sa transformation en gélatine. Celle-ci se dissout immédiatement dans la vapeur condensée, et découle au fur et à mesure dans la partie inférieure du cylindre. Un robinet en cuivre permet de la soutirer. Quand l'opération est terminée, on arrête l'arrivée de la vapeur, on ouvre la partie supérieure du cylindre, on enlève le réseau métallique, au moyen d'une corde passant sur une poulie et on le laisse suspendu pendant quelque temps, pour laisser égoutter les os épuisés qu'il contient.

M. Darcet a remarqué qu'en joignant à l'action de la vapeur celle d'une injection d'eau froide pour la condenser, on obtenait de meilleurs résultats; les dissolutions gélatineuses peuvent s'obtenir plus concentrées et plus claires, et on n'a pas à craindre les effets d'une température trop élevée.

Dans tous les cas, nous croyons qu'il serait bon d'envelopper les cylindres de corps mauvais conducteurs de la chaleur. On dépenserait moins de combustible, et chaque opération pourrait se faire avec une plus grande rapidité. Une simple chemise en bois produirait de bons effets.

Il faut encore remarquer qu'il est de la plus haute importance de ne pas prolonger l'action de la vapeur hors le temps nécessaire, et de ne pas dépasser la limite de température que nous avons indiquée plus haut; en chauffant trop, on obtiendrait des produits ammoniacaux par la décomposition des matières animales, et en prolongeant l'action, même à une température moins élevée, on obtiendrait des produits altérés et plus ou moins fortement colorés. Un autre soin que l'on doit prendre sans cesse, consiste à tenir toutes les parties de l'appareil propres, et à prévenir ainsi toute fermentation putride dans l'intervalle des opérations.

Les os qui ont servi à la préparation de la gélatine, par le procédé de la vapeur, contiennent encore assez de matières animales pour qu'on puisse s'en servir à la fabrication des noirs décolorants.

Les os qu'on traite par la vapeur n'ont pas besoin d'être concassés; ils donnent même d'autant plus de graisse et de gélatine, qu'ils ont été moins broyés. Les os spongieux et chargés de graisse sont ceux qui s'épuisent le plus diffi-

cilement. Quand le travail a été bien conduit, les os renferment, d'après M. D'Arcet :

Phosphate et carbonate de chaux.	90
Matière animale non attaquable par la vapeur, savon de chaux et graisse libre.	10
	100

On conçoit donc aisément que, mêlés avec des issues d'animaux ou même avec des os neufs, ces résidus puissent fournir, par une calcination convenable en vases clos, un charbon animal de bonne qualité.

Toutefois, on emploie aussi ce résidu dans la fabrication de la porcelaine, dans celle du phosphore, ainsi que pour se procurer la terre des coupelles.

Rien de plus convenable que son emploi direct comme amendement dans la culture des céréales.

La graisse qui s'écoule du cylindre et qui vient se figer à la surface de la dissolution gélatineuse est employée au lieu de beurre, comme aliment. Elle est recherchée par les parfumeurs, pour qui elle remplace la moelle de bœuf.

La dissolution gélatineuse fournie par les cylindres peut renfermer jusqu'à 40 grammes par litre. Si on la destine à la fabrication du bouillon, on doit la maintenir à 10 ou 12 grammes par litre.

Nous dirons peu de chose ici sur l'emploi de la gélatine comme matière nutritive; tout le monde connaît les résultats obtenus par les commissaires de l'Académie des sciences, et les expériences nombreuses qui ont été faites à ce sujet. Elles tendent toutes à démontrer que le pouvoir nutritif de la gélatine est faible. On se ferait même très probablement une idée juste de ses effets, en la considérant comme propre à fournir aux dépenses de la respiration, sans avoir la faculté de fonctionner comme un véritable aliment réparateur de nos tissus, dont elle se bornerait à prévenir la destruction. Mais à ce dernier point de vue, la gélatine n'en jouerait pas moins un rôle fort essentiel, toutes les fois qu'on la ferait intervenir dans une alimentation trop pauvre en matières azotées. Quoi qu'il en soit des doutes qui restent à cet égard, cependant, nous devons dire que l'on doit regarder comme très probable, que toutes les fois que l'on aura détruit l'organi-

sation d'une matière gélatineuse, on aura aussi diminué en grande partie, sa propriété alimentaire.

Dans tous les cas, et en admettant même que l'appareil que nous avons indiqué plus haut fût abandonné pour la fabrication de la gélatine alimentaire, il n'en devrait pas moins être employé toutes les fois que l'on voudrait fabriquer la colle forte au moyen des os et de la vapeur.

Dans ce dernier cas, il sera évidemment nécessaire d'employer pour la dissolution de la gélatine la moins grande quantité d'eau possible, afin que l'évaporation subséquente soit plus vite terminée.

L'évaporation est une des parties les plus chanceuses de l'opération. Pour éviter d'altérer la colle par une trop haute température, on doit choisir un bon système de cuite; aussi les chaudières plates, faciles à vider, doivent-elles évidemment obtenir la préférence sur les chaudières profondes; la chaudière à bascule serait d'un très bon usage. On a essayé d'évaporer les dissolutions gélatineuses dans le vide, afin de diminuer la température de l'ébullition. On serait tenté de croire que cette méthode est meilleure puisqu'elle réussit parfaitement dans des circonstances tout à fait semblables, c'est à dire pour la cuisson des sirops de sucre; cependant cet appareil a été abandonné; mais il est probable que cela tient à des causes tout à fait étrangères à l'opération elle-même.

4129. *Préparation de la gélatine alimentaire.* Les os de bœuf sont les seules matières premières qui soient employées pour cette préparation; ils doivent être aussi frais et aussi propres que possible. Les os de veau, mêlés aux précédents, donnent à la gélatine un aspect laiteux; ceux de porc déterminent la production d'une écume noirâtre, difficile à séparer; enfin les os de mouton communiquent au bouillon une odeur de suif très prononcée.

La première manipulation que doivent subir les os est un nettoyage complet; les cartilages, la viande, en un mot tout ce qui adhère aux os et qui pourrait troubler la dissolution gélatineuse doit être soigneusement enlevé. Cependant, on peut se dispenser d'apporter tant de soin à ce nettoyage, lorsque la dissolution gélatineuse est destinée à animaliser des légumes.

Avant d'extraire la gélatine des os, il est nécessaire de les concasser; on y parvient, soit par l'emploi d'une

masse, soit plus généralement au moyen de la hachette, qui sert aussi dans la fabrication du noir animal. Au moyen de ce dernier instrument, l'ouvrier cherche, autant que possible, à casser les os d'un seul coup, en les plaçant sur un bloc en racine de charme, et en les tenant de la main gauche pendant qu'il frappe avec la main droite. Pour éviter les blessures, la main gauche doit être garnie d'un gant épais.

On a essayé de concasser les os au moyen de cylindres cannelés; mais on en est toujours revenu au procédé que nous venons d'indiquer.

Si les os n'entraient pas de suite en fabrication, on serait obligé, pour les conserver pendant un jour ou deux, de les exposer à un courant d'eau fraîche, ou au moins de les immerger dans de l'eau que l'on renouvellerait plusieurs fois par jour. Pour les conserver plus longtemps, il serait indispensable de les saler ou de les sécher dans une étuve ou dans un four.

L'appareil de M. Darcet, que l'on emploie aujourd'hui pour extraire la gélatine, se compose d'une batterie de quatre cylindres, indépendants les uns des autres et entièrement semblables. Ces cylindres sont en fonte assez épaisse et doivent résister à plusieurs atmosphères de pression. Ils sont placés verticalement, à 50 ou 60 centimètres du sol. Chaque cylindre est chauffé par un tube de vapeur adapté à sa partie inférieure; un autre tube amène à la partie supérieure l'eau nécessaire à l'extraction de la gélatine, et, en adaptant à ce tube une allonge qui se prolonge jusqu'au centre du cylindre, on peut, à un certain moment de l'opération, injecter sur les os un jet d'eau froide. Les os qui doivent être soumis dans ce cylindre à l'action de la vapeur sont placés dans un réseau métallique entrant avec un peu de jeu dans le cylindre extracteur. La manœuvre de ce réseau est rendue plus facile au moyen d'une moufle suspendue immédiatement au-dessus de chaque cylindre. Au moyen d'une disposition facile à comprendre, la même moufle peut desservir les quatre cylindres. La partie supérieure des cylindres est ouverte; on peut la fermer à volonté au moyen d'un couvercle solide, maintenu par une vis de pression, comme dans les cornues à gaz. Une tubulure ménagée dans ce couvercle sert à passer la tige d'un thermomètre.

Enfin, un robinet adapté à la partie inférieure du cylindre sert à retirer la solution gélatineuse.

Il est bien entendu que comme complément tout à fait indispensable des cylindres extracteurs, on doit avoir à proximité une chaudière à vapeur munie de tous les appareils ordinaires de sûreté.

Voici d'ailleurs comment on opère.

Le cylindre qui doit servir à l'extraction, étant bien nettoyé des résidus d'une précédente opération, on descend le réseau rempli d'os concassés, et sans placer l'obturateur, on introduit la vapeur, pendant au moins une demi-heure; plus longtemps, si les os ne sont pas très frais; on parvient ainsi, à enlever à ces derniers une odeur fade et désagréable que la dissolution gélatineuse conserverait sans cette précaution.

Le cylindre est alors fermé hermétiquement, et l'on ouvre le robinet inférieur de vidange, assez pour que la dissolution s'exhale; mais pas assez pour que la vapeur s'échappe.

Pendant les deux premières heures, la graisse des os s'écoule avec l'eau de condensation; on la recueille à part. Vient ensuite la dissolution gélatineuse qui est recueillie dans des vases et qui, au fur et à mesure que ces derniers se remplissent, doit être portée promptement dans un lieu frais. Si la quantité d'eau fournie par la vapeur condensée, n'est pas assez grande pour amener la dissolution au degré voulu, on complète cette quantité par une injection d'eau froide. L'expérience a prouvé que la dissolution était dans le meilleur état possible, lorsqu'on en obtenait 900 litres pour 60 kilog. d'os. Plus concentrée, elle rougirait la viande qu'on y fait cuire plus tard.

Si chaque cylindre contient 60 kil. d'os, l'appareil doit être réglé pour donner 900 litres de dissolution en vingt-quatre heures ou 37 à l'heure.

Pour épuiser complètement les os, ils doivent être exposés pendant quatre jours entiers à l'action de la vapeur; il faut donc pour obtenir les chiffres ci-dessus, avoir les quatre cylindres que nous avons indiqués, et disposer tellement les opérations que le mélange des liquides qui s'en échappent ait toujours la densité voulue. En un mot, les quatre cylindres doivent contenir des os à quatre époques différentes et également espacées du temps qu'exige l'en-

tière extraction de la gélatine. Chaque jour, on doit donc recharger un des cylindres, puis le suivant et ainsi de suite.

Le combustible employé à l'hôpital Saint-Louis s'élève à 80 kil. de houille pour 500 litres de dissolution obtenus en vingt-quatre heures.

Le résidu osseux entrerait facilement en putréfaction, si l'on ne prenait la précaution de l'étendre pour le sécher et le refroidir promptement; il est vendu aux fabricants de noir animal.

La dissolution gélatineuse doit être sans saveur ni odeur, lorsqu'on a le soin de la recevoir dans des vases très propres de ferblanc ou de grès. Pour faciliter sa conservation, du reste, on peut, ainsi que l'indique M. D'Arcet, l'aciduler légèrement avec de l'acide citrique ou tartrique, ou même avec du vinaigre de bois concentré; on lui donne ainsi plus de facilité à se prendre en gelée.

La graisse que l'on a recueillie en premier lieu doit être enlevée avec soin au moyen d'une écumoire étamée; et pour la conserver, on peut la fondre et la saler, ou mieux la fondre avec des ognons coupés en tranches, que l'on fait frire dans la graisse; puis lorsque toute l'eau est partie, ajouter une croûte de pain grillé qui enlève l'odeur. Elle est alors d'excellente qualité.

Pour préparer 400 litres de bouillon de viande, au moyen de la dissolution gélatineuse qui a été obtenue plus haut, voici les proportions dont on a fait usage à Reims :

Dissolution gélatineuse...	400 litres
Viande avec ses os.......	20 kil.
Carottes épluchées......	10 kil.
Porreaux épluchés......	5
Navets................	2,5
Céleri................	0,5
Sel..................	8,0
4 clous de gérofle	
Quelques carottes roussies.	

Le tout est mis dans une marmite de 450 litres de capacité, et chauffé pendant cinq heures. En mettant, au lieu de 5 p. 100 de viande, 25 p. 100, on obtient un bouillon de bonne qualité.

Pour préparer les légumes au gras, on met dans la marmite :

Pommes de terre...	100 kil.
Eau, sel, herbes...	42
Graisse d'os.......	6

En deux heures au plus ils sont cuits.

Lorsqu'on veut que les légumes soient animalisés, c'est à dire qu'on cherche à leur donner les qualités des légumes cuits au bouillon, on emploie, au lieu d'eau, la dissolution gélatineuse, à la dose d'un peu moins d'un litre par litre de légume. Les pommes de terre, haricots et lentilles doivent être préférés dans ce cas.

Pour préparer au bouillon de gélatine, de la soupe au pain, on prend :

Bouillon.	0, 566 kil.
Pain....	0, 076
Pour une portion....	0, 642

Voici quelle est à Reims la dépense journalière :

2 chauffeurs à 2 fr. 25 l'un...............	4	50
1 commis surveillant tenant les écritures....	2	
2 cuisiniers distributeurs, à 1 fr. 50.........	3	
1 briseur d'os.........................	1	50
1 préposé à la récolte des os...............	1	50
3 autres employés à la même récolte, à 1 fr. 25	3	75
2 cuisiniers à 1 fr.........................	2	
2 éplucheurs de légumes, à 50 cent........	1	
Total......	19	25

En 133 jours la dépense s'est élevée à 17,800 fr. pour une distribution de 301,900 rations, ou un peu moins de 6 centimes par ration. En retranchant du prix de revient le prix de la viande 3192, la dépense réelle des potages a été de 14,758 fr., ou 5 cent. par ration.

Lorsque au lieu d'une dissolution gélatineuse, on veut préparer de la gelée, la marche de l'appareil d'extraction est un peu différente. On recouvre le cylindre, chargé d'os neufs, avec une couverture de laine; on ferme le robinet d'injection d'eau froide, et on n'ouvre le robinet de vidange que toutes les heures et sans laisser sortir de la

vapeur. La dissolution est assez concentrée pour se prendre en gelée ; on la clarifie avec des blancs d'œufs battus, et on l'acidifie légèrement avec de l'acide citrique.

Nous terminerons cet article en donnant les produits que peuvent fournir les os, lorsqu'on les traite par le procédé d'extraction à la vapeur.

100 kilogr. d'os secs auraient donné, en moyenne :

Gélatine	28,204
Graisse	7,216
Résidu osseux pouvant servir à la fabrication du noir animal	64,580
Total	100,000

Ces résultats, que les fabricants de gélatine regardent comme exagérés, sont pourtant des moyennes prises sur onze années de travail de l'appareil de l'hôpital Saint-Louis.

4130. Revenons maintenant à la fabrication du noir animal lui-même, soit au moyen des os ainsi épuisés, soit au moyen des os neufs.

Il existe deux procédés bien distincts pour fabriquer le noir animal.

Le premier consiste à calciner les os à l'abri du contact de l'air, et à recueillir les produits volatils qui se dégagent.

Le deuxième procédé, au contraire, ne permet pas de recueillir les gaz ; ils brûlent en grande partie et servent à élever la température des fours de fabrication.

Dans le premier procédé, l'appareil se compose d'une cornue en fonte, dans laquelle on dispose les os à calciner, et de récipients ou réfrigérants, qui servent à condenser les gaz abondants qui se produisent.

La cornue est encaissée dans un fourneau ; un foyer placé immédiatement au dessous sert à la chauffer, et les produits de la combustion circulent sur ses flancs au moyen de carneaux disposés à cet effet. A l'une de ses extrémités, la cornue se ferme hermétiquement au moyen d'un obturateur que l'on ôte à volonté pour charger ou décharger les os. L'extrémité opposée est munie d'une tubulure qui conduit le gaz dans un barillet, d'où il se rend dans les condensateurs. Comme on le voit, cette opération a beaucoup

d'analogie avec la fabrication du gaz de l'éclairage ; elle est, au reste, fondée sur les mêmes principes.

La manière d'opérer est très simple. Après avoir concassé les os, on en retire la graisse comme nous l'avons déjà dit, puis on remplit les cornues horizontales ; l'obturateur étant luté et fermé, on élève graduellement la température de toute la masse jusqu'au rouge cerise, et l'on soutient cette température pendant trente-six heures. Au bout de ce temps, l'opération est terminée, on arrête le feu, on vide les cylindres, et l'on reçoit de suite le charbon résidu dans des étouffoirs. On le laisse refroidir, et on le porte au moulin, qui doit lui donner la finesse convenable.

Les produits gazeux qui se dégagent des cornues circulent dans de longs tubes où ils se condensent. On a soin de faire arriver un courant d'eau froide en sens contraire de la marche du gaz ; cette eau s'échauffe graduellement, et elle peut servir ensuite à d'autres opérations. On économise de cette manière une certaine quantité de combustible.

Les parties condensées se réunissent dans un récipient, où on les prend pour les transformer en sels ammoniacaux.

Le procédé de fabrication du noir animal que nous venons de décrire est dû à M. Payen ; il a rendu et il rend encore de grands services ; il permet d'utiliser toutes les parties des os, et par conséquent de livrer le noir animal à plus bas prix. Cependant, si l'on en croit certains consommateurs, le noir obtenu en cylindres, n'aurait pas à un si haut degré, la propriété décolorante que celui qui est préparé par le second procédé. Il nous est impossible d'expliquer ce résultat, et pourtant, malgré le grand avantage qu'on trouve à recueillir les produits ammoniacaux, on ne monte plus guère d'appareils de ce genre. Cela tient peut-être aussi à la quantité considérable de combustible que l'on emploie, et qui n'est pas toujours payé par les produits ammoniacaux obtenus.

Le second procédé diffère essentiellement du premier, en ce que l'on ne recueille pas les produits gazeux et qu'on les laisse brûler dans l'espace où se fait la calcination des os. De là, une dépense de combustible beaucoup plus faible que dans le procédé qui vient d'être indiqué. Le mode le plus généralement employé consiste à disposer les os dans des marmites en fonte ou en terre cuite, à superposer deux à deux ces dernières, orifice contre orifice,

et à luter soigneusement les joints avec un peu d'argile. Cela fait, on porte chaque paire de marmite dans un four, solidement établi en briques réfractaires, et on les empile jusqu'à ce que tout l'espace soit rempli. On élève peu à peu la température du four; les gaz s'échappent par des fissures déterminées par le retrait qu'éprouve l'argile au feu; ils s'enflamment et aident ainsi à porter la température de toute la masse à peu près au même degré.

Lorsque la carbonisation est complète, c'est à dire que tous les produits volatils se sont dégagés, ce qui arrive au moment où toutes les marmites ont atteint le rouge blanc, on arrête le feu, et on laisse refroidir le four assez pour qu'un homme puisse y entrer. On démolit alors une porte maçonnée, ménagée dans l'épaisseur d'une des parois du four; on enlève les pots, on les nettoie avec soin du lut sec, puis on vide le noir, qui est prêt à broyer.

La plupart des fours que l'on emploie pour la carbonisation des os sont simplement formés d'une chambre rectangulaire ou carrée, surmontée d'une voûte; le toit doit être en briques très réfractaires.

Le foyer est placé en avant du four; il est couvert d'une voûte et percé de trous qui permettent à la flamme de pénétrer dans la chambre où sont rangées les marmites. Les produits de la combustion provenant soit du foyer, soit des gaz dégagés par les os, s'échappent du four par des orifices ménagés à la partie inférieure de la paroi opposée au foyer; une galerie parallèle à cette paroi reçoit ces produits et les conduit dans la cheminée de l'établissement. Cette disposition est indispensable pour que la chaleur se répande uniformément, car la flamme tend toujours à s'élever vers la voûte du four, et si on ne l'obligeait à redescendre, les rangées inférieures de marmites ne seraient pas portées à la température nécessaire.

Ordinairement, on a deux fours contigus. Pendant que l'un des deux est en marche, l'autre se refroidit; on le décharge et on le recharge par des os frais.

Le procédé de fabrication que nous venons d'indiquer présente plusieurs graves inconvénients.

1° Le défaut de continuité exige l'emploi d'une quantité de combustible assez considérable, puisque à chaque opération on est obligé de laisser refroidir le four porté au rouge; en outre, elle exige un matériel plus grand.

2° Les vases dans lesquels on calcine les os étant en communication directe avec l'air circulant dans le four, qui contient une certaine proportion d'oxygène, on obtient toujours un déchet plus ou moins grand, suivant l'état des vases et des luts. Les os calcinés à blanc qui composent ce déchet sont livrés au fabricant de phosphore, mais avec une perte réelle.

3° Les marmites ou cylindres en fonte que l'on emploie étant exposés directement à toute l'ardeur du feu, sont mis hors de service en peu de temps; il en résulte une dépense de renouvellement assez considérable. On obvie, autant que possible, à cet inconvénient en enduisant extérieurement les pots avec de l'argile délayée, et surtout en évitant de les exposer à des changements trop brusques de température.

Dans quelques fabriques, on a voulu remplacer la fonte par des vases en argile; mais ces vases sont si fragiles, qu'il faut les remplacer très souvent; d'ailleurs, ils laissent pénétrer plus facilement l'air par les fentes qui se déterminent pendant la calcination. On a généralement renoncé à leur emploi.

4° Enfin, un grave inconvénient qui résulte de ce genre de fabrication provient des produits volatils abondants qui se dégagent, surtout au commencement de l'opération. Ces gaz se brûlent en partie, il est vrai, mais il en reste toujours assez pour répandre au loin les émanations infectes que tout le monde connaît aux produits de la distillation des matières animales.

4131. Sur les indications de M. D'Arcet, plusieurs fours à noir ont été disposés de telle manière, qu'ils brûlent presque entièrement ces produits pyrogénés.

Les produits gazeux, au lieu de se rendre de suite dans la cheminée au sortir du four, sont amenés par un carneau au dessus d'un foyer où l'on brûle de la houille ou tout autre combustible. On a eu soin d'avance de mélanger les gaz d'une quantité d'air suffisante pour qu'ils puissent brûler. Le foyer est surmonté d'une voûte très surbaissée qui rougit promptement et qui entretient la combustion des gaz sans qu'on ait besoin de brûler beaucoup de combustible. A la suite de cette voûte, se trouve la chaudière qui sert à extraire la graisse des os; les produits de la combustion arrivent sous cette chaudière, circulent

autour d'elle par des carneaux et se rendent enfin dans la cheminée de l'établissement.

Ils ont à peu près perdu toute leur odeur, et ne présentent ainsi pas plus d'inconvénients que les produits de toute autre combustion.

Plusieurs autres procédés de fabrication ont été imaginés pour obvier aux nombreux inconvénients que présente le procédé qui vient d'être décrit; ainsi, pour diminuer la dépense des vases en fonte, on s'est simplement servi d'un four semblable à celui des boulangers, si ce n'est qu'il était muni d'un foyer, et que l'on ne laissait entrer que juste la quantité d'air nécessaire pour la combustion. Les os étaient placés sur la sole du four, on les retirait à volonté par une porte placée à l'extrémité opposée du foyer. Ce four, qui présentait d'autres dispositions qu'il serait trop long d'énumérer ici, avait un seul inconvénient, mais il était capital, celui de donner une assez grande quantité d'os calcinés à blanc. On y a renoncé, et on ne l'emploie plus guère maintenant que pour la révivification du noir en grains.

On peut voir les détails de ce dernier appareil dans les dessins que nous en avons donnés planche CXXXIV et dans la légende y relative.

On a essayé de rendre la fabrication du noir animal continue; jusqu'ici on n'y est pas encore parvenu. Nous croyons que cela tient surtout à ce qu'on a cherché à employer des appareils métalliques trop compliqués.

4132. Le broyage du noir peut se faire de différentes manières :

1° Au moyen de meules verticales, tournant sur un plan horizontal;

2° Au moyen de meules horizontales, tournant l'une sur l'autre, comme dans les moulins à farine;

3° Enfin, avec des cylindres en fonte, cannelés et disposés de telle manière, qu'ils puissent se rapprocher plus ou moins, à volonté, suivant que l'on veut obtenir du noir animal plus ou moins fin.

Le premier moyen ne doit pas être employé pour réduire le noir en grains; il ferait trop de folle farine, et d'ailleurs on ne pourrait jamais régler d'une manière certaine la grosseur du noir; il ne peut être mis en usage que pour réduire le noir en poudre, ce qui est le cas le

plus rare, au moins pour l'application à la fabrication du sucre.

Le procédé des meules horizontales peut convenir également dans les deux cas; si l'on veut obtenir du noir animal très fin, il suffit d'abaisser la meule supérieure sur la meule gisante; dans le cas contraire, on l'élève plus ou moins suivant la grosseur que l'on veut obtenir. Les os doivent être concassés grossièrement avant d'arriver entre les deux meules.

Enfin, le procédé des cylindres cannelés est le plus répandu et celui peut-être qui donne le noir en grains le plus uniforme ; planche CXXXII.

Lorsque le noir a été broyé par un des trois procédés que nous venons d'indiquer, on le passe au blutoir pour en séparer la folle farine et les parties les plus grossières ; il est alors mis dans des sacs et expédié au consommateur.

Le charbon animal se livre au fabricant ou au raffineur de sucre, comme nous l'avons dit, sous deux formes : en grains et en poudre. Une fois que ce dernier a été employé, il ne peut plus être d'aucun usage pour la fabrication du sucre, il sert comme engrais à l'agriculture. Il n'en est pas de même pour le charbon en grains, il peut servir indéfiniment, à condition qu'on le revivifie de temps en temps, c'est à dire qu'on lui enlève les substances étrangères qu'il a prises aux sirops de sucre.

4133. La revivification du noir peut se faire par différents procédés, on emploie la fermentation, le lavage, et en dernier lieu la calcination. En mettant en tas le noir animal, il ne tarde pas à fermenter, le sucre se transforme en alcool, puis en vinaigre ; ce dernier dissout le carbonate de chaux contenu dans le noir. Dans la fabrication du sucre de betterave, le noir retient des quantités considérables de carbonate de chaux qu'il est nécessaire de faire disparaître par des lavages à l'acide hydrochlorique.

M. Perron s'est basé sur les résultats de la fermentation du noir, pour établir des filtres dans lesquels il espérait pouvoir opérer la revivification sans déplacer le noir. Ces filtres réussissaient assez bien pour certains sucres; mais ils s'engorgeaient très rapidement, lorsqu'on venait à filtrer des sirops de betterave.

Le moyen qui réussit encore le mieux est celui de la calcination; il donne toujours, il est vrai, un déchet assez

considérable; mais on obtient au moins des noirs qui ont un pouvoir décolorant aussi grand que celui du noir neuf.

Les appareils continus peuvent être employés ici avec plus d'avantage que dans la fabrication du noir; la nature même du produit et la température moins élevée qu'il exige, facilitent cet emploi. Ainsi, on a fait circuler le noir dans des cylindres en tôle tournant sur un axe et chauffés par un foyer; le noir entrait par l'extrémité supérieure et sortait revivifié par l'autre extrémité.

Plusieurs autres dispositions plus ou moins bonnes ont encore été essayées; mais elles présentent toutes un défaut capital, celui de calciner à blanc une partie du noir.

Un seul procédé nous semble à l'abri de ce reproche; c'est celui qui consiste à soumettre le noir à l'action directe de la vapeur à une très haute température; la revivification se fait parfaitement et on est au moins certain de ne pas avoir de déchet, et de ne pas affaiblir le noir. Des appareils montés sur une grande échelle par MM. Thomas et Laurens, prouvent que ce procédé a de l'avenir, et qu'il atteint parfaitement son but.

Nous complèterons les renseignements relatifs à la gélatine, en donnant l'analyse de quelques tissus animaux choisis parmi ceux qui produisent de la gélatine.

4134. La plupart des tissus, les tendons, les membranes, présentent, d'après M. Schérer, une composition qui se rapproche tellement de celle que M. Mulder a trouvée pour la gélatine, que la différence peut bien être attribuée à la présence des vaisseaux et des nerfs qui font toujours partie des tissus, et dont la quantité, quelque petite qu'elle soit, peut exercer une influence sur les résultats de l'analyse.

Voici les nombres de M. Schérer.

	TENDON du pied d'un veau.	COLLE de poisson non bouillie.	SCLEROTIQUE.	COLLE de M. Mulder.
Carbone.	50,774	50,557	50,995	50,048
Hydrogène	7,152	6,903	7,075	6,447
Azote	18,320	18,790	18,723	18,350
Oxygène.	23,754	23,750	23,207	25,125

L'analyse élémentaire des tissus cornés a conduit aux résultats suivants :

	EPIDERME de la plante des pieds.	ONGLES.	CHEVEUX.	LAINE.	CORNE de buffle.	MEMBRANE qui tapisse les œufs à l'intérieur.
Carbone .	50,752	51,089	50,622	50,653	51,540	50,674
Hydrogène	6,761	6,824	6,613	7,029	6,779	6,608
Azote. . .	17,225	16,901	17,936	17,710	17,284	16,761
Oxygène.	25,262	25,186	24,829	24,608	24,397	25,957

D'après M. Schérer, lorsqu'on dissout le tissu corné dans la potasse caustique, il se convertit en protéine en dégageant de l'ammoniaque. Il se dégage de l'acide sulfhydrique dans cette opération. Si l'on soumet la liqueur rendue acide et filtrée à la distillation, le produit distillé contient de l'acide acétique.

L'analyse des plumes a conduit M. Schérer à une composition différente de celle des tissus cornés :

	Barbe de plumes.	Tuyau de plumes.
Carbone..........	52,470	52,427
Hydrogène........	7,110	7,215
Azote............	17,682	17,893
Oxygène	22,438	22,467

La membrane fibreuse et élastique des artères a donné à l'analyse :

Carbone	53,750	53,393
Hydrogène	7,079	6,973
Azote...........	15,360	15,360
Oxygène	23,811	24,274

Ainsi, 1 at. de protéine, en s'associant les éléments de 2 at. d'eau, peut fournir la membrane fibreuse des artères.

CHAPITRE XVII.

TANNAGE. — PRÉPARATIONS DIVERSES QU'ON FAIT SUBIR AUX PEAUX.

4135. Les peaux sont formées d'une matière animale, que l'eau bouillante convertit facilement en gélatine. Elles s'imprègnent d'eau, et se putréfient dans les lieux humides. A l'air, elles se dessèchent et acquièrent une dureté et une roideur qui en rend l'usure par le frottement, prompte et facile.

La peau soumise à l'opération du tannage, perd tous ces inconvénients ; elle reçoit alors plus particulièrement le nom de cuir.

Le tannage a pour effet de combiner la matière animale de la peau avec le tannin, et de produire ainsi un composé, insoluble dans l'eau froide et peu disposé à s'en pénétrer, peu attaquable même par l'eau bouillante, ne fournissant point de matière animale pure aux dissolvants, mais leur cédant toujours à la fois de la matière animale et du tannin. Il résulte de ces diverses propriétés que le cuir est devenu imputrescible, car il est évidemment impropre à servir d'aliment aux animaux et même aux animalcules microscopiques, qui figurent dans toutes les fermentations putrides.

Le cuir est plus dur, plus résistant que la peau.

Mis en contact avec de l'eau, il s'en imprègne comme une éponge, mais bientôt il la perd par l'évaporation. La peau, au contraire, plus lente à se gonfler d'eau, la conserve ensuite longtemps et peut en éprouver des altérations profondes.

Quand on examine comparativement la peau et le cuir, on reconnaît facilement dans ce dernier une multitude de fibres, enchevêtrées comme les poils d'un feutre. Dans la peau, ces mêmes fibres gonflées et se pressant l'une contre l'autre, sont indiscernables. La peau semble constituer une masse homogène et translucide.

Il résulte de cette comparaison que le tannage fournit aux fibres dont la peau est formée, du tannin qui se

combine avec elle et qui les isole les unes des autres en les contractant. Le cuir en devient donc comme spongieux ; caractère qu'on lui fait perdre en partie par le battage. D'ailleurs, il en devient opaque, circonstance facile à comprendre.

La structure spongieuse que le tannage développe dans les peaux, explique la nécessité où l'on est de les rendre moins perméables à l'eau par le battage, à l'aide duquel on comprime les gros cuirs, et par le corroyage qu'on fait subir aux peaux plus minces, qu'on imprègne souvent d'une matière grasse dans cette opération.

Le tannage se compose de plusieurs opérations, qui ont pour objet d'enlever le poil à la peau, d'en séparer les graisses, la chair, l'épiderme ; de la nettoyer, de l'assouplir et de la gonfler.

Les premières opérations n'ont pas besoin qu'on les justifie. La dernière exige quelques explications qui en fassent saisir le caractère.

On gonfle la peau par l'action des acides. Ce gonflement s'opère par la fixation d'une grande quantité d'eau ; il rend la peau demi-transparente. C'est à cette préparation que succède l'emploi du tannin : le tannage proprement dit.

Le tannage consiste à placer la peau gonflée dans une dissolution de tannin, qui agit évidemment de la surface à l'intérieur. On conçoit qu'en se combinant avec les fibres de la surface qu'il contracte, le tannin ouvre ainsi des interstices qui lui livrent passage pour atteindre les fibres intérieures, qui, s'écartant à leur tour, lui permettent de pénétrer jusque aux parties les plus profondes du tissu.

Il résulte de là que le gonflement de la peau exerce une grande influence sur le tannage, puisque c'est par lui que s'obtient cet isolement des fibres qui rend la peau perméable aux liquides, et conséquemment accessible aux dissolutions du tannin qu'il s'agit d'y faire pénétrer.

Il résulte de cette discussion que les deux opérations chimiques essentielles qu'on fasse éprouver aux peaux dans la tannerie, sont le gonflement et le tannage. Le gonflement s'obtient toujours par le concours des acides lactique, sulfurique ou hydrochlorique. Le tannage s'effectue en général au moyen de l'écorce de chêne, et quelquefois à l'aide du sumac, quand on veut obtenir des peaux

moins colorées. Dans ces derniers temps, on a proposé l'emploi d'une matière nouvelle, le dividividi.

L'art du tanneur commence à partager l'impulsion qu'ont subie toutes les industries chimiques depuis quelques années; aussi, voit-on surgir à chaque instant des procédés nouveaux, dont il est difficile de prévoir exactement l'avenir. Je me bornerai donc à faire connaître ici l'état ancien de cette industrie, et à y joindre une indication sommaire des méthodes nouvelles qui sont en essai dans nos principales tanneries.

4136. Avant de décrire la fabrication actuelle du cuir, disons quelques mots des deux matières premières que l'on emploie : savoir, le *tan* et les *peaux*.

Le *tan* employé en France n'est autre chose, comme on le sait, que l'écorce de différents chênes. Celle qui provient du chêne à trochets (*quercus glomerata*) est très estimée. Dans le midi de la France, on exploite en grande quantité l'écorce du chêne nain ou garouille (*quercus coccifera*); elle convient pour les cuirs forts; mais comme elle rend les cuirs roides, elle ne peut servir pour le tannage des cuirs destinés aux empeignes; elle donne une odeur forte aux cuirs qu'elle a servi à tanner.

On exploite généralement les taillis de chênes de 18 à 30 ans; quelques personnes supposent néanmoins, mais à tort, que l'écorce des vieux arbres est préférable. On fait usage de celle-ci en Amérique et en Angleterre. Les écorces récoltées depuis plusieurs années colorent les cuirs en rouge, ce qui est un inconvénient, car le commerce exige des produits aussi blancs que possible.

L'expérience a démontré que c'est au printemps, quand la sève est en pleine activité, qu'on doit enlever l'écorce. Davy a démontré directement par l'analyse que l'écorce de chêne enlevée au printemps contenait 6,04 de tannin, tandis que l'écorce coupée en automne n'en donnait que 4,38. Du reste, l'époque de la récolte doit être plus ou moins avancée, suivant que la saison l'est elle-même plus ou moins. Pour enlever l'écorce, on en coupe une bande circulaire aux deux extrémités du tronc, puis on l'enlève par bandes en la fendant de haut en bas. On la sèche lentement et à l'ombre; enfin, on la met en fagots pour l'expédition.

Une bonne écorce se reconnaît à sa couleur; elle doit

être blanche à l'extérieur, rougeâtre à l'intérieur, rude et sèche du côté du bois ; elle doit encore se casser facilement, offrir peu de fibres ligneuses, avoir une saveur très astringente. On peut, du reste, s'assurer directement de la valeur d'une écorce, soit en l'essayant en petit sur quelques peaux, soit en y dosant le tannin par la gélatine ou par l'émétique.

Pour appliquer l'écorce du chêne au tannage des peaux, il est nécessaire de favoriser l'action dissolvante de l'eau par une pulvérisation plus ou moins parfaite. Cette pulvérisation s'exécute, soit près de la forêt, si les dispositions du terrain permettent d'avoir une force motrice économique, soit au lieu même de la consommation.

Plusieurs procédés donnent le moyen d'amener l'écorce à la grosseur convenable ; ainsi, on fait usage de pilons, de meules horizontales suffisamment écartées, de meules verticales, etc. ; mais tous ces moyens laissent quelque chose à désirer. Voici l'appareil qui est généralement employé à Paris, et qui donne d'excellents résultats.

On commence par hacher grossièrement les écorces au moyen d'une machine que nous avons donnée dans les planches, et qui est suffisamment décrite dans la légende ; les cylindres cannelés ont 67 centimètres de diamètre ; ils font 130 tours à la minute. Pendant ce temps, il passe 17 mètres d'écorce, et comme chaque tambour est armé de quatre lames, ces 17 mètres sont coupés en morceaux de 33 millimètres de long. Un hachoir peut couper 750 kil. d'écorce par heure. On porte le produit dans un moulin à cloche, tout à fait analogue à ceux qui servent dans l'économie domestique pour moudre le café. Seulement, le boisseau est en fonte, de 4 centimètres d'épaisseur ; son diamètre supérieur a $0^{m},50$, et sa hauteur est de $0^{m},35$. La vitesse du noyau, en fonte d'une grande dureté et armé de lames en hélice venues à la fonte, est de 25 révolutions par minute. Il débite en vingt-quatre heures soixante sacs d'écorce, préalablement hachée, qui équivalent à 3900 kil. Avec la même force motrice, et pour obtenir le même degré de finesse, les moulins à pilons ne produisent que 1400 kilogrammes de tan.

Le hachoir dont nous avons parlé plus haut fait cent trente tours à la minute ; il coupe 750 kilog. d'écorce par

heure et peut alimenter trois moulins. Les écorces moulues doivent être conservées dans un lieu sec.

4137. Le sumac est employé en concurrence avec l'écorce de chêne, dans plusieurs circonstances. En France même, où son prix est beaucoup plus élevé que celui du tan, on l'emploie de préférence à celui-ci, pour le tannage des peaux destinées à la maroquinerie. Dans ce cas, il présente le grand avantage de ne pas colorer les peaux; mais, on regrette qu'il ne leur conserve pas mieux leur souplesse primitive. On trouve dans le commerce plusieurs variétés de sumac; la plus estimée provient uniquement du *sumac des corroyeurs* (*rhus coriara*); il est composé des feuilles, des pédoncules et des jeunes branches qu'on réduit en poudre et que l'on mélange ensemble.

Le sumac de Sicile est très estimé; sa poudre, assez fine, est d'un vert clair; son odeur a de l'analogie avec celle de la violette; sa saveur est très astringente. La Sicile nous envoye deux espèces principales de sumac : le *sumac Alcamo* est le plus estimé des maroquiniers; la deuxième qualité, moins riche en principes astringents, ne s'emploie guère qu'en teinture.

L'Espagne, le Portugal et l'Italie, produisent également un sumac, mais moins estimé que celui de Sicile, pour le tannage des cuirs. Enfin, en France, on récolte pour le tannage deux sortes principales de sumac : le fauvis et le redon.

Le premier est le plus estimé, il ressemble au sumac de Sicile. On le cultive surtout dans le département du Var; il reçoit les mêmes applications, quoiqu'il soit un peu moins estimé. Le sumac redon, ou redoul, provenant du *coriara myrtifolia* est cultivé en Languedoc. L'arbrisseau qui le produit s'élève en moyenne à 1 mètre 50 c. Sa poudre, grenue et sèche, est d'un vert-grisâtre.

La préparation du sumac consiste à faire sécher les tiges au soleil, à en séparer les feuilles par le battage au moyen de bâtons ou de fourches.

Les feuilles sont réduites en poudre sous des meules verticales, analogues à celles que l'on emploie dans les huileries. Le sumac est alors prêt à être livré au commerce;

pour le transporter, on l'emballe dans des sacs de toile.

Considérées comme matières premières, les peaux employées pour le tannage se divisent en peaux fraîches ou vertes et en peaux sèches, qui ont été mises à l'abri de la putréfaction par le sel ou par la dessiccation, jusqu'au moment de l'emploi.

Les peaux indigènes sont immédiatement portées, à l'état frais, de chez le boucher chez le tanneur ; les peaux de cheval obtenues dans les ateliers d'équarrissage, sont rangées dans cette catégorie.

Quant aux peaux étrangères, elles nous viennent principalement du Brésil et de Buénos-Ayres. Elles sont ordinairement sèches ; tellement, que pour les travailler, il est nécessaire de les ramener à l'état vert ; on y parvient par une immersion prolongée dans l'eau, et quelquefois par de fréquents foulonnages. En employant ce dernier procédé, on vient à bout de toutes les peaux quelque vieilles et desséchées qu'elles soient, pourvu toutefois qu'elles ne soient pas altérées.

Les peaux fraîches qui doivent être transportées à quelque distance, et même celles que le tanneur reçoit et qu'il ne peut immédiatement mettre en œuvre, reçoivent une salaison. Il y a des tanneurs qui emploient 5 kilog. de sel pour une peau moyenne de bœuf en été, et un peu moins en hiver. Dans une fabrique des plus importantes, on ne met que 2 kilog. de sel très commun par peau pour une conservation de huit jours, et 4 kilog. pour un mois. Les peaux de Buénos-Ayres et Montévidéo, destinées pour l'Europe, ayant un grand trajet à faire, se salent à raison de 7 à 8 kil. de sel par peau, pesant de 30 à 35 kil. Le sel se met du côté de la chair ; le sel doit être en gros cristaux pour qu'il se dissolve plus lentement.

Les peaux salées dans l'usine sont entassées en meules cylindriques.

Considérées sous le point de vue du tannage, on peut diviser toutes les peaux en deux classes distinctes : les unes telles que les peaux de bœufs, de buffles, etc., sont particulièrement propres à préparer des cuirs forts pour semelles. Avec les autres, celles de vaches, de veaux, de chevaux, etc., on prépare les cuirs mous, pour tiges de bottes et souliers. C'est également avec ces peaux qu'on obtient les produits destinés aux selliers carros-

siers, tous les cuirs, en un mot, compris sous la dénomination de *molleterie*.

Les procédés de tannage changent, suivant que l'on traite la première ou la seconde classe de ces peaux; aussi, pour plus de clarté, allons-nous donner leur description en deux articles spéciaux.

Cependant, dans tous les procédés que l'on emploie, on retrouve trois opérations principales : *épilage*, travail qui consiste à enlever le poil de la peau; *gonflement de la peau*, pour la rendre propre à recevoir l'action du tannin; enfin, *tannage* proprement dit.

1° *Tannage des peaux de vaches, de veaux, de chevaux, etc., devant donner des cuirs mous.*

4139. La préparation de ces peaux comprend six opérations distinctes, qui sont :

1re *Période.*	1° Dessaignage ou lavage préalable à l'eau. 2° Pelanage ou passage aux pelains de lait de chaux. 3° Débourrage ou épilage. 4° Travail des chevalets, ou différentes *façons* données à la peau. Ces deux dernières opérations sont comprises sous le nom de travail de rivière.
2e *Période.*	5° Travail de l'atelier des cuves.
3e *Période.*	6° Mise en fosse.

Le lavage des peaux doit être plus ou moins prolongé, suivant l'état dans lequel elles se trouvent. Les peaux fraîches sont plongées dans une eau courante, ou à défaut, dans des cuves dont on renouvelle souvent l'eau. On les y laisse pendant deux ou trois jours, suivant la température; on les agite plusieurs fois, pendant ce temps, pour les dessaigner ou ôter le sang et les ordures qui les salissent.

Les peaux sèches, celles surtout qui sont salées, exigent une immersion plus longue et plus de travail : il ne suffit pas de les laver, et d'en enlever les impuretés et le sel dont elles sont pénétrées; il faut les fouler aux pieds, les étirer chaque jour, les passer *au chevalet*, quelquefois même les plonger, durant plusieurs jours, dans une eau de chaux faible, les retirer, les travailler de nouveau, etc.

Ces diverses manipulations sont nécessaires pour les assouplir et les ramener à un état à peu près semblable à celui des peaux fraîches.

Lorsque les peaux ont été convenablement lavées et assouplies, elles sont de suite portées à l'atelier de pelanage ou des pelains.

Cet atelier se compose ordinairement de quatre ou cinq bassins rectangulaires, en bois ou mieux en bonne maçonnerie, cimentés, enfoncés à fleur de terre. La marche de ces bacs est fondée sur le système d'épuisement méthodique, ou par rotation; ainsi, ils contiennent tous des laits de chaux, à des degrés différents. Chaque bassin contient à son tour le bain le plus épuisé, passe par les quatre degrés intermédiaires, puis devient le plus énergique. Le travail de l'atelier des pelains, consiste à faire passer les peaux successivement dans les cinq bacs, en commençant par le *Pelain mort*, c'est à dire le plus faible ou le plus épuisé, et finissant par le *pelain neuf* ou le plus énergique. Dans ce dernier, l'on vient d'ajouter de la chaux nouvelle hydratée; les bacs intermédiaires se nomment pelains moyens.

Chaque pelain peut contenir de 120 à 300 peaux, suivant les dimensions de celles-ci. En trois semaines ou un mois, le pelanage est terminé; il est plus ou moins long, suivant l'épaisseur des peaux, leur cohésion et la température extérieure.

Le pelain mort étant épuisé, au moment où l'on retire les peaux, on le revivifie, en y ajoutant de la chaux parfaitement éteinte, et exempte de grumeaux qui auraient le grave inconvénient de trouer les peaux.

Le pelain, *mort*, ainsi revivifié, devient pelain neuf, comme nous l'avons dit.

La quantité de chaux employée est de 6 hectolitres pour 120 à 150 peaux de moyenne grandeur.

Le travail des pelains a pour but de faciliter le débourrage; ce procédé, qui n'a ni la régularité ni la promptitude désirables, entraîne quelques inconvénients qui seront signalés plus loin.

Quand les peaux ont macéré assez longtemps dans le lait de chaux, pour que le poil puisse s'enlever facilement, on procède au débourrage ou épilage. L'ouvrier place sur le chevalet deux ou trois peaux pliées en double, pour former

une *couche*; il met par dessus la peau à débourrer, sur laquelle il racle de haut en bas, pour en faire tomber le poil, avec un couteau émoussé, appelé couteau rond, dont on voit la forme fig. 7, pl. CXXVIII. Aussitôt après l'ébourrage, les peaux sont immergées dans des cuves de bois et on les retire seulement, pour les soumettre aux opérations suivantes; quelquefois même, si la température extérieure est élevée, on renouvelle l'eau à plusieurs reprises.

Le travail des chevalets comprend, outre l'épilage que nous venons de décrire, quatre manutentions distinctes.

1° Avec un couteau à lame circulaire, tranchant, on enlève la chair et les impuretés qui restent attachées à la peau.

On replace ensuite les peaux dans des bacs remplis d'eau fraîche;

2° Avec une faux à poignées, ou avec un couteau approprié à cet usage, on rogne les lambeaux inutiles de la peau, et surtout les bords qui sont plus épais que le reste; ces déchets servent de matière première pour la colle forte. On renouvelle l'immersion dans l'eau;

3° Avec une pierre de même nature que celles qui sont employées pour aiguiser les faux, mais fixée comme le couteau *rond* et taillée en lame parallèle au dos du chevalet, on adoucit le grain de la fleur, c'est à dire le côté de la peau où était implanté le poil. Nouvelle et troisième immersion;

4° Enfin, avec un couteau à lame circulaire on donne *la grande façon;* c'est à dire qu'on nettoie parfaitement les deux côtés de la peau, jusqu'à ce que l'eau de lavage sorte claire et limpide, et que la peau soit d'une belle nuance blanche.

Un seul ouvrier peut, dans sa journée, donner les quatre façons à une douzaine de peaux.

Les différentes façons données aux peaux remplissent encore un but important, celui de dégorger, autant que possible, les pores de la peau, de la chaux qui les incruste; cependant, il en reste malheureusement toujours une certaine proportion qui résiste à tous les efforts de l'ouvrier, et qui vient plus tard contrarier la réaction du tannin, former avec celui-ci un composé insoluble, et durcir ainsi le cuir.

Les veaux pesant par exemple 7 kil. à 7,50, donnent par le travail des chevalets 1 kil. à 1,50 de déchet.

4140. La seule action de l'eau de chaux n'est pas suffisante pour amener les peaux à un état tel, qu'elles puissent être mises en contact immédiat avec le tan; il est nécessaire auparavant d'opérer leur gonflement en les passant dans du jus de tan un peu aigri ou jusée. Ensuite, on commence la combinaison avec le tannin, en les plongeant dans des cuves contenant une dissolution de tan neuf. Le contact de la peau avec ce tan doit se commencer avec beaucoup de prudence, de peur de mal préparer la superficie du tissu et de laisser l'intérieur mal tanné, creux ou d'apparence lâche.

On commence donc, par cette raison, à introduire les peaux dans des cuves, contenant une dissolution de *tannée* acide et faible ou coudrement, marquant 0,4 à l'aréomètre. La tannée provient du tan qui a perdu une grande partie de son tannin dans les fosses, et qui par un long séjour à l'air, s'est altéré et ne donne plus que des dissolutions faibles et acides. On a soin, pendant les trois ou quatre premiers jours, de *relever* les peaux sur des planches placées en travers des cuves; à chaque nouvelle immersion, on ajoute un ou deux paniers de tannée, pour donner plus de force au liquide; et à chacune de ces additions, on prend la précaution d'agiter les peaux pendant deux ou trois heures. C'est dans ces liqueurs que la peau commence à se combiner avec le tannin, et à prendre la couleur jaunâtre orangée, que tout le monde connaît. Après la dernière addition de tannée, on laisse les peaux en repos, pendant trois ou quatre jours, puis on les porte dans une nouvelle série de cuves contenant une dissolution de tan neuf, marquant 0,9. Après avoir augmenté, à deux ou trois reprises, la densité des jus de tan, et avoir à chaque fois agité les peaux, pendant deux ou trois heures, on laisse les peaux dans un repos complet, pendant une quinzaine de jours.

Le travail des cuves dure en tout, à peu près vingt-cinq à trente jours; au bout de ce temps, les peaux préparées sont aptes à recevoir l'action directe de l'écorce de chêne ou du tan. C'est par le coudrement que les peaux prennent de la couleur et qu'elles se gonflent. Elles commencent à se tanner dans les passements, mais elles n'y éprouvent qu'un tannage très superficiel et très borné.

Le tannage proprement dit s'exécute en plein air, dans des cuves en bois enfoncées en terre, ou dans des fosses en maçonnerie; les peaux y sont disposées en couches

alternatives avec l'écorce de chêne réduite en fragments plus ou moins fins. Avant de coucher les peaux, on place sur le fond de la fosse une couche de vieux tan, d'environ 15 centimètres, que l'on recouvre d'une seconde couche de tan neuf de quelques centimètres d'épaisseur. Sur cette couche, on place les peaux, puis une nouvelle couche de tan, puis les peaux, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la fosse soit remplie; par cette disposition, les deux surfaces de chaque peau se trouvent dans un contact immédiat avec le tan.

Au dessus de la dernière couche de *tan*, on place une couche de tannée épaisse de 33 centimètres que l'on nomme le chapeau, sur lequel on place des planches que l'on assujettit avec des pierres, qui exercent une compression utile.

La cuve étant ainsi disposée, on y fait arriver de l'eau déjà chargée de tan; cette eau humecte toutes les parties, dissout le tannin, le porte sur la pean et détermine ainsi la combinaison de la peau avec le tannin.

Les fosses remplies, comme nous venons de le décrire, sont abandonnées à elles-mêmes pendant quatre, six, et quelquefois huit mois; pendant cette longue période, on les relève une seule fois pour les disposer en sens inverse entre de nouvelles couches de tan neuf; de sorte que les peaux qui étaient au fond, où le tannin est plus abondant, se trouvent dessus. Chaque cuve contient de six à sept cents peaux.

Au sortir des fosses de tannage, le cuir est définitivement tanné. Après avoir été nettoyé, il passe au travail de la corroierie. On le livre en croûte au corroyeur, c'est à dire sans autre préparation.

4141. Nous avons dit que la peau de cheval rentrait dans la classe des peaux destinées à donner des cuirs mous; cependant, comme les procédés de tannage qui lui conviennent diffèrent un peu de ceux que nous venons d'indiquer, nous allons les passer rapidement en revue.

La peau de cheval se tanne avec une grande facilité. On produit des cuirs très beaux en cinquante jours de travail. Voici la série des opérations qui s'exécutent chez M. Reulos et chez M. Budin, tanneurs de Paris, qui se livrent plus spécialement à ce genre d'industrie.

Les peaux de cheval sont mises à dessaigner pendant une nuit, puis on leur fait parcourir successivement les trois pelains à la chaux. Pour cent quarante peaux, on recharge le pelain neuf de 6 hectolitres de chaux, et elles ne doivent

rester qu'un jour dans chaque pelain. Le pelanage dure donc trois jours en tout. Les peaux retirées sont lavées à fond, dans une eau courante; on les soumet alors à l'épilage et aux diverses opérations du travail des chevalets.

Après le dernier lavage, les peaux épilées, écharnées, etc., passent à l'atelier des cuves; elles restent six, huit et même dix jours en hiver dans le premier passement; pendant cette période, on les relève de temps en temps, et pendant les deux ou trois premiers jours surtout, on les relève jusqu'à huit ou dix fois. Le jus de ce premier passement marque 6/10[e] de degré à l'aréomètre de Baumé. Arrivée dans le second passement, la peau est relevée seulement une fois par jour; le jus y marque $0^o,9$; au bout de neuf à dix jours, les peaux arrivent au troisième passement et y restent à peu près le même temps dans un jus à $1^o,2$. Enfin, on donne un quatrième passement qui dure de douze à quatorze jours, dans un jus à 2°. Pendant cette dernière époque, on jette dans chaque cuve deux corbeilles de tan neuf de 25^k, par jour, jusqu'à concurrence de sept corbeilles. En sortant du quatrième passement, le cuir de cheval est tanné; on l'étire sur des tables de marbre d'abord sur chair, puis sur fleur. On l'essore, en le pendant au moyen de crochets, au plafond du séchoir à air libre, pour lui faire perdre l'humidité surabondante. Il est alors livré au corroyeur, avant son entière dessiccation.

Une peau de cheval pesant 10 kil. en perd 3 au travail de rivière et en gagne 4 au tannage. Elle pèse donc 11 kil. étant tannée.

Comme on le voit, le tannage du cheval est très simple; cependant, il exige pendant toute la durée des opérations, une attention intelligente et suivie; il diffère du tannage des veaux et des vaches, en ce qu'on ne le met pas en fosse, au moins, dans les deux fabriques dont nous avons parlé, et qui livrent au commerce d'excellents produits. C'est ce qu'on nomme un tannage à la flotte, parce qu'en effet le cuir y est tanné, flottant dans les cuves.

Tannage des gros cuirs.

4142. Les manipulations que l'on fait subir aux peaux propres à donner des *cuirs forts*, diffèrent en plusieurs points de celles que nous venons d'indiquer pour les cuirs de mollèterie; les modifications sont occasionnées d'abord par la plus grande épaisseur de la peau et les difficultés

plus grandes qui s'opposent à la combinaison du tannin; ensuite, par la différence des usages du cuir.

Ainsi, les cuirs des veaux, moutons et vaches, doivent généralement être souples, doux et moelleux au maniement; les cuirs de bœuf, de bufle, etc., étant destinés à fournir la semelle des souliers ou à d'autres emplois analogues, doivent conserver une rigidité convenable.

L'atelier des pelains, celui où s'opère la préparation des peaux au moyen du lait de chaux, est complètement supprimé; du moins dans un grand nombre de fabriques, on y substitue l'ébourrage à l'échauffe, qui s'obtient à l'aide d'une légère fermentation putride que l'on fait subir aux peaux entassées; cette opération, assez dégoûtante, se fait dans des chambres échauffées, et dont les matériaux sont à l'abri de la pourriture.

Il est si difficile de régler les effets de cette fermentation, qu'on est obligé, surtout en été, de saler les peaux. Au bout de plusieurs jours, l'épiderme de la peau est assez désagrégé, pour qu'on puisse enlever les poils, opération qui se pratique de la même manière et avec les mêmes outils qui sont employés pour ébourrer les peaux de veau et de mouton.

En 1838, M. Delbut, habile tanneur de Saint-Germain, introduisît un procédé de débourrage des grosses peaux qui est employé depuis longtemps à Montbéliard; c'est le débourrage à la vapeur. Chez M. Sterlingue, où ce procédé est appliqué, l'échauffe est une chambre voûtée, parfaitement construite en matériaux inaltérables, et ayant 3 mètres de hauteur sous clef, $5^{m},50$ de long et 3 mètres de large. La vapeur est amenée sous un faux plancher et elle pénètre dans la chambre par de nombreux orifices ménagés dans le plancher supérieur; l'eau condensée dans la chambre s'échappe par ces orifices. Le plancher inférieur est disposé de manière à en faciliter l'écoulement; il est en pierres bien cimentées; le faux plancher est en bois.

La température de l'échauffe est maintenue entre 20 et 26° ; il faut avoir soin de bien la régler; car, on le sait, sous l'influence de la chaleur et de l'humidité, la gélatine peut se dissoudre; cet accident occasionnerait des picotements sur la peau. Au bout de vingt-quatre heures, l'opération est terminée; les poils peuvent s'enlever par les procédés ordinaires; seulement, pour faciliter l'action du couteau, on saupoudre le poil avec du sable très fin.

C'est à un commencement d'altération superficielle qu'il faut attribuer la chûte du poil des peaux qui ont passé à l'échauffe. Les peaux de bœuf pesant de 45 à 50 kilog., donnent de 12 à 13 kil. de déchet.

4143. Après l'ébourrage et différentes façons, les peaux passent à l'atelier des cuves, où on leur fait subir le travail du gonflement. Ce gonflement s'obtenait autrefois par le travail à l'orge; il consistait à préparer au moyen de la farine de cette céréale un liquide à qui on faisait éprouver la fermentation acide, et dans lequel on plongeait les peaux. Les passements étaient au nombre de trois, savoir : les passements neuf, intermédiaire et vieux; les peaux passaient successivement dans les trois. Ce mode de travail, qui aujourd'hui est généralement abandonné, avait de grands inconvénients. Les passements étaient sujets à varier par les changements de température et par les influences atmosphériques; un temps orageux suffisait, quelquefois, pour donner de mauvaises qualités au cuir.

Aujourd'hui, on emploie généralement le travail à la jusée, qui consiste dans l'emploi de passements composés d'un jus de tannée passé spontanément à l'acidité.

Ce travail se fait dans un train de 8 cuves en bois; chacune des cuves contient une dissolution de tannée à un degré de concentration déterminé. On commence par faire passer les peaux suffisamment préparées dans le liquide le plus faible, et qui est à peine acidulé; puis on les fait plonger successivement dans les 7 autres passements, jusqu'à celui qui renferme la liqueur la plus chargée des principes de la tannée. Autrefois, chacun des passements durait de 25 à 30 jours; et chaque jour, matin et soir, on relevait les peaux, on les laissait égoutter pendant 3 heures, et on les replaçait dans les cuves. On a considérablement abrégé le travail des passements, en augmentant l'acidité du jus de tannée par l'addition d'une quantité d'acide sulfurique plus ou moins grande, suivant que l'on veut aller plus ou moins vite. Cet acide sulfurique ne se met pas dans le premier passement. Il n'est ajouté, de peur de surprendre le cuir, que dans les suivants. C'est un reste du procédé de Seguin.

L'acide sulfurique facilite, il est vrai, et abrège singulièrement la préparation des peaux, mais, c'est souvent aux dépens de toutes les bonnes qualités du cuir.

Les eaux acides employées pour le gonflement des

grosses peaux, se préparent donc au moyen de vieux tan placé dans des cuves, et sur lequel on fait filtrer de l'eau à deux reprises ; mais, comme le jus ainsi préparé n'est souvent pas assez fort, on lui ajoute, comme nous venons de le dire, de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il marque 10 à 12° au pèse vinaigre.

Lorsque les peaux sont suffisamment gonflées pour se pénétrer facilement de tannin, on les immerge dans de nouvelles cuves contenant une dissolution de tan neuf. On évite de remuer les cuirs dans cette opération, qui porte le nom de *refaisage*, et qui sert d'intermédiaire entre le gonflement et la mise en fosse. Elle commence le tannage à la surface du cuir. On a soin d'activer l'action des liquides, en y ajoutant à plusieurs reprises du tan neuf, et de les remuer pendant 2 ou 3 heures, à chaque nouvelle immersion.

4144. Enfin, lorsque les peaux ont pris de la couleur, elles sont propres à être mises en contact direct avec le tan dans les fosses à ciel ouvert. Nous ne reviendrons pas sur cette opération que nous avons déjà décrite; nous ajouterons seulement que la combinaison, qui ne s'achève qu'en 6 à 8 mois pour les petites peaux, varie pour la préparation des gros cuirs entre 18 mois et 2 ans. Pendant ce long espace de temps, on relève les peaux à plusieurs reprises, pour les disposer entre des couches de nouveau tan. La proportion d'écorce qu'ils exigent varie beaucoup. Les cuirs de la boucherie de Paris, qui sortant de l'abattoir avec cornes et crâne, pèsent 50 kil., une fois tannés et séchés à fonds, pèsent 25 kil. Ils ont consommé de 150 à 175 kil. de tan. Quelquefois, il suffit de 130 kil. répartis en quatre poudres, savoir : 40 kil. pour la première et 30 kil. pour chacune des trois autres.

En province, les cuirs varient beaucoup de poids. A Bordeaux, ils sont forts; en Bretagne, ils sont faibles. Aussi, trouve-t-on des différences de 18 à 27 kil.

Au total, on ne consomme pas beaucoup moins de 300 kil. d'écorce pour 100 kil. de cuir supposé frais, et le poids de celui-ci s'élève à 150 kil. par le tannage.

En France, on abreuve peu les fosses; en Angleterre, on y ajoute tant d'eau, qu'on peut dire que les cuirs sont constamment plongés dans un bain de tan : ce dernier procédé donne de bons cuirs, mais d'une couleur foncée que le commerce français n'aime pas.

Les cuirs tannés sont immédiatement montés dans les séchoirs à air libre qui règnent sur les bâtiments de toutes les tanneries. Là, on les nettoie sur des tables de bois, au moyen de brosses ordinaires. On avait imaginé d'obtenir ce nettoyage au moyen de brosses cylindriques mues mécaniquement; mais cette innovation n'a pas encore été adoptée.

Après le nettoyage, on laisse dessécher le cuir pendant plusieurs jours; puis, comme il n'est pas destiné au corroyage, on lui fait subir une dernière opération, le martelage qui lui donne de la fermeté et qui en adoucit les surfaces.

4145. Dans la plupart des tanneries, le martelage s'exécute encore à la main, avec un marteau en fer ou mieux en laiton, et sur des tables en pierre dure polie ou en marbre, scellées dans du plâtre, et quelquefois sur des tables en fonte parfaitement dressées et unies. Il est clair que les tables en fonte ont l'inconvénient de noircir le cuir par l'action que le tannin exerce sur les parcelles de fer que le cuir emporte.

Dans quelques tanneries plus grandement montées, le martelage s'obtient au moyen d'un marteau à queue, mû par une roue à cames et analogue aux martinets employés dans la fabrication du fer. Seulement, le stoc sur lequel s'appuie le cuir est chauffé au moyen d'une enveloppe annulaire en tôle, dans laquelle on brûle des mottes de tan. Ce marteau peut préparer quatre cuirs et demi par heure. M. Sterlingue emploie dans sa tannerie un autre système de martelage mieux étudié; c'est une espèce de pilon formé d'une forte flèche de bois verticale, armée à sa partie inférieure d'un disque épais de laiton. Ce pilon, mu par sa partie supérieure, au moyen d'un levier qui reçoit lui-même le mouvement d'une roue à cames, retombe avec une assez grande vitesse sur le cuir que l'on a placé sur un disque en cuivre chauffé à la vapeur. Un ouvrier promène sans cesse le cuir, de manière à ce qu'il reçoive uniformément la percussion du pilon.

Une petite machine oscillante adaptée à chaque appareil transmet le mouvement à la roue à cames.

Les deux systèmes précédents ont un grand défaut, celui de causer un ébranlement général dans tout le bâtiment; ces appareils sont peu à peu disloqués, et exigent par suite de fréquentes réparations. On doit donc apporter dans leur construction une très grande solidité, et les placer au rez de chaussée, sur de bonnes fondations.

On a voulu remédier à ces inconvénients en substituant au martelage un frottement de roulement très énergique. L'appareil, sauf les dimensions, est analogue à celui qui est employé pour glacer les maroquins. Dans quelques tanneries, on augmente à volonté la pression exercée par le rouleau au moyen d'un levier qui pèse sur le haut de la flèche, et dont l'extrémité mobile est chargée de poids plus ou moins considérables. C'est une bonne disposition. Il est bon de chauffer le stoc à la vapeur, ce que certaines tanneries négligent de faire; car si la chaleur n'est pas tout à fait indispensable, comme le pensent d'habiles fabricants, elle est du moins d'une grande utilité et aide singulièrement le travail.

On peut, à l'aide de ces rouleaux lamineurs, préparer un cuir en dix minutes, et la force qu'ils exigent s'élève à peu près à un cheval de vapeur.

Si les procédés que nous venons de décrire laissent quelque chose à désirer dans leurs résultats, il n'en est pas de même du marteau de M. Berendorf, dont tous les tanneurs reconnaissent les bons effets. Il consiste en un long levier en fer tournant autour d'un point fixe, dans un plan vertical, et appuyant tout près du point de rotation, sur la tête d'un pilon cylindrique en fer, qui y est fixé par deux brides et qui est guidé verticalement dans un manchon en fonte. Le pilon est terminé à sa partie inférieure par une tête en bronze qui vient presser sur une enclume de même métal supportée par une forte poutre en sapin pouvant un peu fléchir. L'enclume est assemblée avec la tige qui la supporte, au moyen d'un pas de vis, qui permet de la faire monter ou descendre d'une petite quantité.

Le levier du marteau est mu par une bièle et une manivelle, de manière que sa course est limitée. Le pilon et l'enclume sont chauffés intérieurement par la vapeur.

Le marteau de M. Berendorf présente, sur ceux de M. Sterlingue, l'avantage de travailler sans chocs et de produire une pression qu'on peut régler avec la plus grande facilité, suivant l'épaisseur du cuir et son degré de dessiccation plus ou moins avancé, en élevant ou en abaissant l'enclume au moyen de la vis de pression, et sans pour cela interrompre le travail. Chaque marteau frappant 80 coups par minutes, peut battre trois cuirs entiers par heure, c'est à dire six demi-cuirs, et la force qu'il exige s'élève à deux chevaux et demi de vapeur.

4146. Les résidus de tan servent à préparer les mottes à brûler, lorsqu'on ne les emploie pas comme combustible dans l'établissement. Une partie de la tannée est aussi vendue aux jardiniers pour les couches et les serres chaudes; elle éprouve une fermentation qui conserve autour des plantes une température douce et constante. Pour ce dernier usage, le tombereau de 15 à 1600 kil. humide, qui se réduit à 500 ou 600 kil. de tannée sèche, se vend de 5 à 6 francs.

Les mottes se préparent dans un moule cylindrique en cuivre, de 15 à 18 centimètres de diamètre sur 6 à 9 de hauteur; il est garni de deux anses qui facilitent son mouvement. L'ouvrier place ce moule sur une plaque en marbre, légèrement inclinée, et le remplit de tannée qu'il foule avec les pieds; un chevalet placé devant lui, lui permet de se soutenir pendant le foulage. Les mottes, ainsi préparées, se posent sur des planches légères, soutenues par des montants en bois, et elles se dessèchent ainsi à air libre. En province, un ouvrier fait environ deux milles mottes par jour; mais elles sont plus grosses et plus compactes qu'à Paris, où un ouvrier en fait le double.

La tannée est si abondante à Paris, et d'ailleurs il est si difficile de la dessécher en hiver, que, dans la plupart des cas, les tanneurs sont obligés de la donner à vil prix; elle ne fait pas rentrer 2 pour 100 net du prix de l'achat des écorces.

Les tanneurs regarderaient certainement comme une chose très utile et très profitable pour eux, un procédé qui leur permettrait de dessécher leur tannée au fur et à mesure qu'elle est épuisée, et avec toute l'économie que nécessite le peu de valeur de la matière. On appréciera de suite les difficultés d'une semblable opération, lorsqu'on saura que 3,000 kil. de tannée se réduisent, par la dessiccation, à 1,000 ou 1,200 kil.

D'un autre côté, on peut prévoir les avantages qu'il y aurait à en retirer, en comparant les chiffres suivants :

1,250 kil. d'écorce de chêne, pourraient produire au moins 1,000 kil. de tannée sèche, et d'après l'expérience, ces 1,000 kil. équivalent, pour la puissance calorifique, à 800 kil. de bois ou 270 à 300 kil. de houille. Or, il est des usines où l'on emploie plus de 10,000 kil. de tan par jour.

4147. Les procédés qui viennent d'être décrits, soit pour

les cuirs de molleterie, soit pour les gros cuirs, présentent plusieurs graves inconvénients que nous allons signaler; nous verrons plus loin comment on a cherché à les éviter.

La chaux pendant son long contact avec les peaux, en altère plus ou moins le tissu, pénétre dans ses pores, et y demeure obstinément à l'état de chaux caustique, de carbonate et de savon insoluble; ce dernier étant formé par la combinaison de cette base avec les matières grasses, dont la peau est toujours imprégnée.

Les nombreux lavages à l'eau et les façons que l'on donne à la peau, ne la débarrassent qu'incomplètement de cette chaux, qui nuit sensiblement au tannage. Elle s'oppose à la facile pénétration du tannin et à sa combinaison parfaite avec la peau.

Cette résistance qu'oppose la chaux à toutes les manipulations est si vraie, que les peaux les mieux tannées en conservent toujours une certaine quantité, et que les corroyeurs, et surtout les fabricants de cuirs vernis, sont obligés de purger les peaux par un travail particulier, à l'aide duquel ils en font sortir une crasse abondante. Plus loin, nous verrons comment on a cherché à éviter les graves inconvénients de la chaux, et à la remplacer par d'autres agents plus ou moins avantageux.

Si l'inconvénient que présente la chaux dans le tannage, est un des plus graves, il n'est malheureusement pas le seul; le procédé de débourrage par la fermentation putride est au moins aussi mauvais, et les soins les plus grands ne peuvent pas toujours empêcher qu'une partie des peaux n'en soit gravement détériorée.

Le travail de l'atelier des cuves présente au premier abord, des vices que l'état avancé de nos connaissances en chimie et en mécanique ne permettent pas de laisser subsister longtemps, surtout pour les fabriques montées sur un large pied, où il est si important de diminuer les fonds de roulement et d'épargner la main-d'œuvre.

Il est évident qu'il convient de remplacer ces nombreuses cuves, où l'action des liquides tannants est si mal dirigée, où le travail se fait pour ainsi dire au hasard, où la main-d'œuvre, pourtant considérable, ne remplit qu'à demi le but, par des moyens mieux combinés qui permettront d'accélérer la combinaison du tannin avec la peau.

En supposant que l'on adopte de nouveaux procédés de débourrage et de travail de cuvée, il devra en résulter

une très grande diminution dans la longueur du travail des fosses à ciel ouvert. Ce travail, qui dure, comme nous l'avons vu, pendant des années entières, et qui exige, par conséquent, d'énormes capitaux de roulement, pourra se réduire des quatre cinquièmes, et ne présentera plus pour l'opération du tannage ces chances souvent désastreuses, qui tiennent aux changements de cours que peuvent subir les produits manufacturés, pendant une si longue période de temps.

Un des graves défauts que présente encore la préparation actuelle des cuirs, provient de l'emploi souvent immodéré que l'on fait de l'acide sulfurique pour activer et augmenter le gonflement des peaux de bœufs et de buffle surtout. Cet acide que l'on ajoute, comme nous l'avons dit dans l'atelier des cuves, diminue, il est vrai, la durée du tannage; mais, d'un autre côté, il nuit à toutes les bonnes qualités que doivent posséder les cuirs; le tanneur y trouve son avantage, au détriment du consommateur.

En résumé, les inconvénients des procédés actuels de tannage proviennent principalement :

1° De l'emploi de la chaux pour l'ébourrage et le gonflement des petites peaux.

2° Du mauvais travail suivi dans l'atelier des cuves.

3° De la fermentation putride que l'on fait subir aux grosses peaux pour préparer l'ébourrage.

4° De l'emploi des acides.

4148. M. Félix Boudet s'étant assuré des inconvénients qu'occasionne l'usage de la chaux pour le gonflement et l'ébourrage des peaux, a imaginé d'y substituer la soude caustique qui doit évidemment produire des effets analogues sans présenter les mêmes difficultés. La liqueur qu'il emploie se prépare facilement en décarbonatant une solution très étendue de cristaux de soude au moyen d'un lait de chaux, en proportion convenable.

Les peaux plongées dans cette eau alcaline, se gonflent rapidement à un très haut degré, et peuvent être débourrées au bout de deux ou trois jours seulement. Soumises ensuite au travail des chevalets, elles se dégorgent plus facilement que les peaux ébourrées à la chaux, par la raison que l'agent employé est soluble et forme des savons solubles; elles fournissent moins de crasse, et offrent une fleur extrêmement douce. Plongées ensuite dans les premières liqueurs tannantes, elles se pénètrent rapidement

de tannin ; en un mot, toutes les opérations de la tannerie s'exécutent dans un espace de temps trois fois moins considérable que si les peaux avaient été préparées par le procédé ordinaire.

20 kilogrammes de carbonate de soude dissous dans 500 litres d'eau, et mélangés de 15 kilogrammes de chaux parfaitement éteinte, suffisent pour immerger et épiler 1,000 kilogrammes de peaux fraîches.

M. Boudet a également essayé, comme moyen épilatoire pour les peaux, le sulfure d'arsenic ou orpiment employé depuis longtemps en Angleterre, et en France même dans les mégisseries. La pâte que l'on emploie se compose de sulfure d'arsenic et d'une bouillie de chaux; M. Boudet a reconnu que dans cette circonstance, l'arsenic était sans influence sur le résultat obtenu, et que toute l'action dépilatoire appartenait au sulfure de calcium naissant, formé par la réaction de la chaux sur le sulfure d'arsenic.

Il a réussi en effet à ébourrer des peaux de mouton, en appliquant sur leur chair une pâte formée de chaux et de sulfure de sodium ; l'effet est tellement prompt qu'au bout de vingt-quatre à trente six heures de contact, les peaux s'épilent parfaitement.

Dans ces mêmes circonstances, la soude caustique n'avait encore exercé qu'une action très peu sensible, et un lait de chaux pur était resté tout à fait sans action.

Les peaux épilées par le sulfure de calcium, deviennent aussi éminemment propres à se combiner avec le tannin en un temps très court.

L'expérience seule peut décider si la qualité du cuir obtenu n'en est pas altérée ; si le tissu tellement gonflé n'en reste pas un peu lâche, même quand le tannage est complet ; enfin, si les cuirs conservent à l'air toutes leurs propriétés. Jusqu'ici, l'opinion des tanneurs s'est montrée peu favorable à l'introduction de ce procédé, qu'on accuse de fournir des cuirs gonflés d'eau, qui se perd au magasin, au détriment de la qualité du produit, comme de son poids.

4149. Un des tanneurs les plus distingués de Paris, M. Ogereau a cherché à abréger le travail du tannage ; ses recherches se sont portées, non sur les moyens d'activer le tannage en employant un nouveau procédé d'ébourrage, mais bien sur les avantages que l'on pourrait réaliser par l'emploi méthodique de la matière tannante.

Ainsi, les peaux ayant été amenées, par un moyen

quelconque, à un état convenable pour se combiner avec le tannin, voici comment opère M. Ogereau.

Dans une cuve en bois, à double fond, on dispose, couche par couche, les peaux préparées, c'est à dire épilées et gonflées; entre chaque couche, on a soin d'interposer du tan, qui, tout en cédant son tannin, doit aussi rendre la masse entière perméable à l'eau.

La cuve étant aux trois quarts remplie, on y fait arriver pour la première opération de l'eau pure, et pour les suivantes une jusée faible ayant servi à une précédente opération. Le liquide pénètre peu à peu la masse, et vient se réunir entre les deux fonds, d'où il s'écoule à volonté dans un réservoir inférieur. Là, une pompe le reprend au besoin et le rejette à la surface de la cuve.

L'atelier monté en grand par M. Ogereau, pour l'essai de ce système, se compose de six cuves, pouvant contenir 100 cuirs de Paris ou 120 cuirs de Buenos-Ayres chacune. Tous les jours, on fait couler le liquide par la partie inférieure de la cuve dans le réservoir inférieur, d'où, à l'aide d'une pompe, on le remonte dans la cuve. On établit ainsi une circulation continue; toutes les couches du liquide renfermé dans la cuve ayant dû se déplacer, il en résulte que celles qui étaient en contact avec le tan et qui étaient saturées de tannin, sont venues se mettre en contact avec les cuirs. Au contraire, celles qui imbibaient les peaux s'en sont écoulées après avoir cédé leur tannin, et sont par cela même tout à fait aptes à en reprendre une nouvelle quantité à l'écorce qu'elles vont rencontrer.

Ainsi conduite, l'opération dure environ un mois; au bout de ce temps, il faut vider la cuve, renouveler le tan et recommencer le même travail. Une troisième poudre est indispensable pour terminer le tannage; elle se donne comme la première et la seconde.

Ainsi, on monte trois fois la cuve avec du tan neuf. On soutire tous les jours une portion du liquide, pour le rejeter à la surface des cuves. L'ensemble du travail, y compris le travail de rivière et les passements, ne dépasse guère quatre mois.

Le cuir obtenu par ce procédé, paraît entièrement comparable à celui qui se prépare par les méthodes anciennes. 100 parties de peau sèche de Buenos-Ayres fournissent 150 parties de cuir.

4150. M. Sterlingue a également essayé de substituer aux

anciennes méthodes un procédé plus économique et plus rapide. Il y est parvenu de la manière suivante.

Laissant toutes les parties préliminaires de l'opération comme elles étaient autrefois, et portant toute son attention sur le tannage, il remplace les cuves ordinaires par des cuves enterrées aussi; mais chacune de ces cuves est munie d'un double fond où se rend la liqueur tannante. Elle est prise là par un tuyau de bois, par lequel elle remonte jusque vers le sommet de la cuve, d'où elle coule par une ouverture latérale dans la cuve suivante. Il en résulte que tout liquide ajouté à la surface de la première cuve, oblige une quantité de liquide égale provenant du fond de cette cuve à remonter par le tube et à s'écouler dans la cuve suivante, qui en éprouve à son tour le même effet, et ainsi de suite d'une cuve à l'autre.

Il résulte de cet ensemble de dispositions que si on avait dix cuves contenant chacune les peaux à tanner, avec trois fois leur poids d'écorce, on pourrait tous les dix jours en évacuer une, et en recharger une nouvelle. Il faudrait donc douze cuves pour le train, dont dix en travail et deux en vidange ou en chargement. S'il s'agissait d'un tannage à la flotte, ce travail serait sans difficulté. En représentant l'ordre des cuves par

Eau ⟶ 1 2 3 4 5 6 ⤵
⟵ 12 11 10 9 8 7 ←

L'eau marchant dans le sens indiqué par les flèches et les peaux marchant dans le même sens qu'elle, tandis que les écorces seraient dirigées en sens opposé, rien ne serait plus facile que d'arriver à un tannage rapide et régulier. Mais il faudrait s'assujettir à des remaniements fréquents des cuves, puisqu'il faudrait séparer les peaux à mesure qu'elles se tanneraient, des écorces à mesure que celles-ci s'épuiseraient.

C'est pour parer à ces inconvénients et pour arriver d'ailleurs à un tannage plus parfait et plus rapide surtout, que M. Sterlingue a été conduit à introduire dans ce procédé l'emploi des jus concentrés, en remplacement d'une partie des écorces qu'il supprime. Mais la concentration des jus est sujette à de nombreuses difficultés, le tannin s'altérant à chaud, au contact de l'air, d'une manière profonde, et perdant ainsi ses propriétés tannantes.

4151. Dans tous les procédés que nous venons de décrire, les fibres animales de la surface de la peau absorbent promptement le principe tannant, et obstruent par conséquent, jusqu'à un certain point, son passage dans les fibres intérieures, surtout dans les peaux épaisses. Il était donc important de trouver un moyen de vaincre cet obstacle et de faciliter l'introduction du tan. Spilsbary emploie la méthode suivante : on débarrasse les peaux de leur poil, de leur chair, à la manière ordinaire; on examine attentivement l'état dans lequel elles sont, et si on y trouve des trous, on les recoud avec soin, de manière à ce qu'elles soient imperméables. On prépare trois châssis de bois de la même grandeur, dont les bords sont fixés par des vis; on pose une peau sur le châssis, et on l'étend jusque sur ses bords; on place par dessus le second châssis, de manière que les bords des deux châssis serrent la peau tout à l'entour et la tiennent ferme; on place de la même manière une peau sur la surface supérieure du second châssis, et au moyen du troisième châssis, on fixe la seconde peau. On serre alors fortement les trois châssis ensemble, au moyen de plusieurs écrous qui traversent des oreilles ou anses placées sur les bords externes des châssis, et qui fixent la peau d'une manière convenable pour lui faire subir l'action de la liqueur tannante.

Il se trouve par conséquent y avoir entre les deux peaux un espace dans lequel, les châssis étant relevés debout, on introduit le liquide tannant au moyen d'un tuyau qui descend d'un réservoir supérieur, tandis que l'air s'échappe par une soupape qu'on ferme lorsque le sac est rempli. Le robinet supérieur demeure ouvert pour maintenir une communication avec le réservoir du liquide; de sorte que la pression de la colonne liquide introduit de force la liqueur à travers les pores de la peau par une infiltration lente, et le tannin se trouve ainsi en contact avec toutes les fibres indistinctement. L'effet de cette pression se manifeste par un suintement constant sur la surface extérieure des peaux.

Lorsque l'opération est complète, on ferme le robinet supérieur, et on ouvre celui d'en bas pour laisser écouler le liquide. On détache alors les châssis en défaisant les écrous; on enlève les bords des peaux qui ont été

comprimés, et on les fait sécher pour les finir ensuite à la manière ordinaire.

4152. William Drake, tanneur, a apporté une modificatiou à ce procédé; il plonge les peaux, après qu'elles ont reçu les premières préparations habituelles, dans une liqueur légère de tan, et en les tournant et les maniant à diverses reprises, elles y reçoivent un premier tannage, avant d'être soumises à l'infiltration à plat. On place alors deux peaux, autant que possible de la même grandeur et de la même forme, grain contre grain, et on coud exactement et tout autour les bords qui se correspondent avec du gros fil ciré de cordonnier, de manière à en former un sac assez solide pour conserver la solution de tan. On suspend alors ce sac à des chevilles, au moyen de cordes cousues à ses côtés. On laisse au bout supérieur du sac une ouverture, pour y introduire un entonnoir au moyen duquel on verse la liqueur de tan froide, jusqu'à ce que le sac en soit plein. Après un certain temps, qui varie selon la qualité des peaux, la surface extérieure devient humide, et des gouttes commencent à se former en dessous du sac. On les reçoit dans un vase convenable, et lorsqu'on a une quantité suffisante de ce liquide, on le verse de nouveau dans l'entonnoir, de manière que le sac reste entièrement distendu.

Lorsque les peaux deviennent dures et fermes, quoique toutes leurs parties soient également humides, on élève la température de l'air de l'atelier de tannage, qui a été toujours bien ventilé, de 20° jusqu'à 65°. On doit maintenir cette chaleur, jusqu'à ce que les peaux soient devenues complètement dures et fermes sur tous les points. Lorsqu'elles commencent à noircir dans quelques parties et que la liqueur ne subit que peu de diminution, on peut regarder les peaux comme étant tannées. On vide alors le sac en coupant au fond quelques points de couture. Après avoir coupé les bords, on termine les peaux à la manière ordinaire. Pendant qu'elles sont placées sur les rateliers, on incline les peaux un peu de côté pour empêcher que les barres ne forment des sillons, et pour faciliter l'action égale de la liqueur.

Par ce procédé, dit son auteur, une peau peut être aussi complètement tannée en dix jours qu'elle l'était par la méthode ancienne en dix mois. M. Ure a vu un morceau

de semelle de cuir, tanné rapidement de cette manière, qui semblait parfait, mais on n'a pas éprouvé sa durée, comparativement à celle des peaux ordinaires.

MM. Knowlys et Dnesbury accélèrent l'imprégnation du tannin dans les peaux, en les suspendant dans un vase fermé, dont l'air a été extrait par une pompe à air, et où on place ensuite la liqueur tannante. Ils assurent que de cette manière elle pénètre si bien, que la peau est tannée en très peu de temps.

4153. Un tanneur de Paris, M. Vauquelin a imaginé un procédé qui présenterait quelques avantages :

1° Il soustrait entièrement les peaux aux altérations produites par les agents chimiques; tels que chaux, soude, acide sulfurique, etc., employés dans la tannerie.

2° Les peaux préparées par ce procédé sont aptes à se pénétrer de liqueur tannante, sans que pour cela, le tissu soit affaibli par le gonflement considérable des peaux.

3° La main-d'œuvre est diminuée par les machines employées pour la plupart des opérations; par cette raison même, il est vrai, on fait usage d'une machine à vapeur, ou de tout autre moteur, et la puissance mécanique dépensée compense un peu la diminution de main-d'œuvre.

4° Enfin, ce tanneur a ajouté au tannage un nouveau procédé de corroyage qu'il exécute à l'aide de machines spéciales.

Voici la série des opérations qu'il pratique :

On commence par plonger les peaux dans de l'eau; on les y laisse pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures, suivant la température; on a soin de renouveler l'eau une ou deux fois, pendant ce laps de temps.

Au sortir des cuves de trempe, on place les peaux dans une espèce de foulon, dont la caisse animée d'un mouvement de va et vient, fait à chaque instant varier la place où tombent les coups. Là, elles reçoivent, en effet, pendant demi-heure ou une heure, l'action de pilons qui, aidés par un faible jet de vapeur, les assouplissent beaucoup. Ensuite, on les porte dans une étuve fermée de toutes parts, où on les soumet, pendant douze heures, à l'action directe de la vapeur vésiculaire, à la température de 50° environ. Cette

étuve doit être voûtée et solidement construite en bons matériaux, parfaitement cimentés. On peut encore se servir d'une grande cuve en bois, close à volonté de toutes parts. Au sortir de l'étuve, les peaux sont immergées, pendant vingt-quatre heures, dans de l'eau tiède. Si l'eau était trop chaude, elle pourrait altérer la peau, et l'on n'obtiendrait plus que des cuirs de qualité inférieure.

Au sortir de ces opérations, les peaux sont disposées pour l'ébourrage, c'est à dire que le poil s'enlève avec facilité par le procédé ordinaire des chevalets.

L'ébourrage pourrait encore se faire, comme l'a indiqué M. Vauquelin, dans un tonneau ou cylindre de 2 à 3 mètres de diamètre, garni intérieurement d'un grand nombre de chevilles en bois, arrondies à leur extrémité; il est renfermé dans un cylindre plus grand et clos, qui reste fixe et qui contient l'eau condensée. Les peaux, étant placées dans le cylindre intérieur, on fait tourner celui-ci pendant à peu près une heure. Ce cylindre est fermé aux deux bouts, par des grillages, au travers desquels le poil passe pour se rassembler entre les deux cylindres; d'où on le retire bien propre et prêt à servir aux bourreliers.

Le débourrage étant terminé, on procède à l'écharnage. Cette opération, au lieu d'être faite à la main, comme cela se pratique ordinairement, se fait au moyen d'une machine, sorte de tondeuse, tellement combinée, que toutes les parties plus épaisses et superflues de la peau sont enlevées avec une très grande rapidité. Cette opération rend plus facile le travail des corroyeurs. En outre, les débris charnus que l'on obtient ainsi, ont beaucoup plus de valeur que lorsque les peaux ont été tannées; ces débris servent à la fabrication de la colle forte.

L'écharnage étant terminé, on lave les peaux, soit en leur donnant une façon, soit en les repoussant dans le grand tonneau, garni de chevilles, dont nous avons parlé plus haut.

On les ramène ensuite dans le foulon, où elles sont travaillées à l'eau tiède, pendant une heure. M. Vauquelin donne la température nécessaire à cette opération, en faisant arriver un jet de vapeur, dans la bâche du foulon; un autre tuyau amène l'eau froide.

Au sortir du foulon, les peaux assouplies et gonflées,

sont placées dans un grand tonneau muni d'un axe armé de bras.

On verse sur les peaux un jus de tan, formé par le séjour de 210 kil. d'eau, sur 75 kil. de tan. Les peaux sont continuellement remuées dans cette liqueur, par les bras que l'on fait mouvoir au moyen d'un renvoi de la machine à vapeur. Ce coudrement, ou mise en couleur de la peau, dure ordinairement trois heures.

La couleur étant donnée, on empile les peaux, et on les soumet, à l'action de liqueurs de plus en plus fortes. Les trois premiers jours, on les retourne trois fois par jour. En outre, chaque jour, elles sont placées dans la bâche du foulon, où elles reçoivent l'action des pilons, pendant une demi-heure ou une heure. Les pilons, comme nous l'avons déjà dit, pétrissent les peaux, les assouplissent, les rendent plus propres à recevoir de nouveau tan, en expulsant celui qui est contenu dans les pores de la peau. Après chaque foulage, ces peaux sont placées dans le tonneau à bras, et mises en contact avec du jus de tan, de plus en plus fort, au fur et à mesure que les opérations se répètent.

En définitive, les peaux après le coudrement, sont alternativement portées du tonneau à bras au foulon, et de celui-ci au tonneau. Dans l'un des appareils, elles sont soumises à l'action du tan; dans l'autre, le tan est forcé de pénétrer et de se dégorger, par la pression énergique que l'on fait subir aux peaux.

Au bout de douze à quinze jours de ce travail, les peaux sont à peu près tannées, il ne reste plus, pour leur donner tout le tannin nécessaire, qu'à les mettre pendant une dixaine de jours en contact avec du tan neuf et en poudre.

Ce dernier travail se fait, comme à l'ordinaire, en interposant entre chaque couche de peaux, une couche de tan neuf. Cette dernière opération qui est si longue par le tannage ordinaire, se termine ici avec une grande rapidité. Au sortir des cuves, les peaux sont tannées.

Le procédé de M. Vauquelin permet de tanner toutes les peaux, même celles qui sont rebutées par les tanneurs ordinaires. Ainsi, certaines peaux d'Afrique tellement desséchées qu'on n'en pouvait tirer aucun parti, assouplies avec le foulon, ont été tannées presque aussi facilement que les peaux fraîches.

Voici, du reste, la durée du tannage par ce procédé

Peaux de Bœufs.....	90 jours.
Vaches....	60
Veaux.....	30

Corroyage

4154. Après le tannage, la seule préparation que l'on fasse subir aux cuirs forts destinés à la confection des semelles, est le martelage; mais il n'en est pas de même des cuirs de vaches, de veaux, etc., désignés sous le nom de cuirs de molleterie, ces derniers subissent une nouvelle préparation, le corroyage.

Corroyer un cuir, c'est le prendre à la sortie du tannage et le rendre propre à tous les usages, où le brillant, le lustre, la couleur même et surtout la souplesse sont nécessaires.

On obtient ces résultats en détrempant le cuir dans de l'eau, en le refoulant et lui faisant subir quelques manipulations pour l'assouplir, en le passant à l'huile ou le mettant au suif, en le teignant, le lissant, etc.

Le cuir corroyé est destiné à être employé par les cordonniers, les bottiers, les selliers, les bourreliers, les coffretiers, les gainiers, les relieurs, etc.

Pour chacune de ces applications, le cuir doit avoir des qualités particulières, et doit par conséquent recevoir un apprêt différent. De là, une foule de préparations qui compliquent le corroyage, et qui en font un art à part, exercé le plus souvent dans des ateliers tout à fait distincts des tanneries.

C'est ainsi que le corroyeur prépare les ***cuirs étirés***, les ***cuirs lissés***, les ***cuirs en huile, en suif, en cire***; enfin les cuirs auxquels on conserve autant que possible leur couleur naturelle. Chacun de ces apprêts demande quelques modifications dans la marche du corroyage; cependant, toutes les opérations préliminaires leur sont communes; nous allons donc décrire d'abord celles-ci, puis nous indiquerons ce que chaque apprêt a de particulier.

On commence par élaguer des peaux en croûte, toutes les parties inutiles et qui absorberaient en pure perte une partie du travail et des ingrédients employés dans le corroyage; tels sont la queue, le front, les mamelles, etc.

Les peaux que le corroyeur reçoit sèches et dures, doivent être assouplies par le *défonçage;* ce travail consiste à

ramollir les cuirs avec de l'eau, puis à les fouler aux pieds jusqu'à ce qu'ils soient assez maniables pour être travaillés. On leur donne alors sur le chevalet différentes façons, qui ont pour but de nettoyer la peau du côté de la chair, de l'écharner, de lui donner partout à peu près la même épaisseur, afin de l'amincir plus ou moins suivant qu'on veut lui donner plus ou moins de souplesse. Ces façons se donnent au moyen de différents couteaux. Les uns dont le tranchant est émoussé, servent à nettoyer les parties les plus minces ; les autres servent à drager, c'est à dire à enlever du côté de la chair toute la superficie de la peau.

Le couteau à revers que l'on employe dans ce cas, a cela de remarquable que le fil du tranchant est rabattu, à angle droit avec la lame, en sorte que pour s'en servir celle-ci doit être promenée perpendiculairement à la peau. Dans quelques circonstances, au lieu d'employer le couteau à revers, on employe un instrument appelé *lunette;* c'est un couteau de forme annulaire. La lame a 6 ou 8 centimètres de large ; le vide central sert à passer la main. La lame n'est pas plane, elle est un peu courbe, et c'est le dos que l'ouvrier présente sur la peau.

La lunette enlève une pellicule de peau plus mince que le couteau à revers, on l'employe donc lorsqu'on ne veut pas trop affaiblir le cuir. Pour en faire usage, la peau doit être librement suspendue, et ses rebords doivent avoir été dragés préalablement. La lunette ne sert que pour le milieu du cuir qui est toujours plus mince. Toutes les peaux en huile se parent à la lunette.

Lorsque les peaux ont été nettoyées ou dragées, on les tire à la paumelle. Ce travail a pour but d'assouplir les cuirs et de leur donner le grain, il a lieu sans exception pour toutes les peaux des corroyeurs. La paumelle est en bois dur ; elle a environ 30 centimètres de long sur 10 ou 12 de large, le dessus est plat et uni, mais le dessous est bombé dans le sens de la longueur, de manière que la plus grande épaisseur se trouve au milieu. Cette partie bombée est sillonnée sur sa largeur par des cannelures peu anguleuses. Le dessus de la paumelle est armé d'une poignée en cuir, dans laquelle l'ouvrier passe la main. Pour faire usage de cet outil, on plie un quartier de la peau, fleur contre chair, on avance la paumelle sur la fleur et on la retire fortement, en ramenant le quartier de la peau qui frotte par

soubresauts sur le milieu de la peau. On répète la même opération sur les trois autres quartiers du cuir. En répétant l'opération sur la fleur, on abat le grain qu'on vient de former; on rend la peau plus lisse et plus douce.

Quelquefois, ces opérations ne se font qu'après la teinture. On donne un grain plus ou moins fin, suivant que les cannelures sont aussi plus ou moins fines; lorsqu'on veut adoucir davantage la peau et relever légèrement le grain que l'on a détruit en passant la paumelle du côté de la fleur, on fait usage de paumelles en liége, plates et sans cannelures.

Enfin, une dernière opération qui est commune à presque toutes les peaux, est l'*étirage*.

L'*étirage* a pour but de rendre, autant que possible, le cuir uniforme dans toutes ses parties.

L'étire est une plaque en cuivre ou en fer, suivant que l'on craint ou non de colorer la peau; la partie qui doit frotter sur la peau est terminée en tranchant arrondi. L'ouvrier tient à deux mains la partie opposée, enchassée dans un morceau de bois; il ratisse avec force les endroits épais, ceux où il reste encore de la chair ou du tan; il rejette les parties les plus épaisses du côté des plus minces; en un mot, il rend la peau plus compacte, plus égale, plus dense et plus souple.

Cuirs étirés. Le corroyeur livre directement au commerce les cuirs qui n'ont subi que les opérations précédentes, et qui ont été en dernier lieu fortement étirés. C'est la préparation la plus simple du métier; et on y employe ordinairement les cuirs de petit veau ou de vache, qui servent alors à faire les semelles d'escarpins, les premières semelles de souliers, etc.

4155. *Cuirs en suif.* On les prépare avec des cuirs de vache ou de veau. Après les différentes opérations que nous avons indiquées plus haut, on flambe légèrement la peau à un feu clair, pour que la matière grasse qu'on veut y introduire ne se fige pas immédiatement après son application; on étend la peau sur une table, puis on y applique le suif chaud, au moyen d'un gros pinceau formé par la réunion de morceaux de laine. Le suif s'applique des deux côtés de la peau, davantage du côté de la chair. Le suif ne doit être ni trop chaud, ni trop froid; dans le premier cas, il brûlerait le cuir; dans le second, il le pénètrerait

mal. Il faut avoir soin que les bordages et les aines soient bien nourris. Après la mise en suif, on met tremper le cuir pendant huit à dix heures, puis on le foule et on finit par passer la paumelle du côté de la chair, et par rabattre le grain, afin d'écraser la fleur.

On place alors la peau, chair sur table; on la tend à force de bras, puis on l'unit avec l'*étire ;* on essuye la fleur avec les débris de cuir provenant du dragage, pour enlever l'excès de graisse. Enfin, on la noircit sur le champ, avant même de la lever; le noir serait moins beau si la peau était sèche.

La liqueur que l'on emploie pour donner la couleur noire n'est pas autre chose qu'une dissolution de fer dans un acide très faible. On la prépare en versant dans un tonneau rempli de vieilles ferrailles, de la bière aigre, et en l'y laissant séjourner pendant quelque temps. L'acide acétique et même l'acide sulfurique, très étendus, produiraient le même résultat; et en effet, on emploie souvent le noir des chapeliers, qui est composé avec de la gomme, du bois d'Inde, de la noix de galles et du sulfate de fer. Dans ce dernier cas, le noir est tout préparé. Dans le premier, il se forme par la réaction de la dissolution de fer sur le tannin contenu dans la peau. Le noir à la bière altère moins les peaux que lorsqu'on fait usage de l'acide sulfurique. Comme dissolvant du fer, on emploie encore le vin gâté, l'eau de coudrement, etc.

Après avoir étendu sur la peau encore humide, une première couche de noir, au moyen d'un torchon de laine ou avec une brosse de crin de cheval, on replie la peau et on laisse pénétrer la couleur; lorsqu'elle est à moitié sèche, on donne une seconde couche, puis une troisième, qu'on fait entièrement dessécher.

Après la mise en couleur, on donne le grain avec la paumelle, en ayant eu soin auparavant de donner une couche de bière aigre; on dégraisse la fleur, en frottant avec un morceau de vieille couverture; on fait réparaître le grain avec une paumelle fine; enfin, on lustre la peau avec une décoction d'épine vinette, que l'on étend sur la fleur avec une étoffe bien unie et qui ne puisse pas la rayer; on répète plusieurs fois ces dernières opérations, jusqu'à ce que la peau soit à l'état convenable.

Les vaches noires en grain, préparées comme nous venons de le dire, servent aux selliers, bourreliers, coffre-

tiers, etc.; les plus belles servent à recouvrir les voitures, etc.

Les veaux en suif se préparent, à peu près, comme les vaches; seulement, comme ils sont plus faibles, on les ménage plus et on leur donne moins de graisse. Des veaux pesant 19 à 20 kil. la douzaine, prennent environ 6 à 7 kil. 1/2 de suif ou l'équivalent, car ils se préparent presque tous à l'huile.

4156. *Des veaux et des vaches en huile.* Pour mettre en huile, les corroyeurs employent quelquefois de l'huile de poisson pure; mais il est bien préférable de se servir du dégras des chamoiseurs, qui est un mélange d'huile de poisson et de la potasse qu'on emploie pour dégraisser les peaux qui se passent en chamois. Ce dégras est plus épais que l'huile, et nourrit mieux la peau; il lui donne plus de douceur; pour l'employer, on le mélange ordinairement avec son poids d'huile.

Une peau de vache boit 3 kilogr. de dégras. Les veaux en exigent davantage proportionnellement à leur poids. Une douzaine pesant 14 kil. prend environ 5 kil. de dégras. Mais, on observe à cet égard d'énormes différences. Tel veau léger de Bretagne ne prend que 200 gr. de dégras, tandis qu'un veau de Paris pourra en exiger jusqu'à 2 kil.

Pour l'appliquer, il faut que la peau soit encore un peu humide, afin que l'huile ne pénètre que peu à peu, et à mesure que le cuir sèche.

Lorsque les peaux sont sèches, on les décrasse, en les foulant. On les recharge ensuise, mais avec plus d'huile que de dégras, et on les foule de nouveau. Enfin, pour dégraisser la fleur on frotte la peau avec une brosse trempée dans une légère eau de potasse, et on la met en noir de suite. Après le premier noir, on passe la paumelle en travers, on donne un second noir qui termine la teinture, puis on fait dessécher à froid. Quand elles sont sèches, on les foule, on les passe à la paumelle de bois, on les déborde, on les pare à la lunette, on les passe à la paumelle de liège; enfin on leur donne une legère couche d'huile sur la fleur qui rehausse la couleur noire.

Quelquefois, on veut conserver aux cuirs de veau et de vache leur couleur naturelle, même après la mise en suif ou en huile; dans ce cas, il faut prendre beaucoup de

précautions dans toutes les opérations, et choisir pour ce travail les peaux les plus belles et exemptes de taches. Lorsqu'on les a mises en suif ou en huile, on se contente quelquefois de les lisser avec l'étire; mais, le plus souvent, on passe rapidement sur la fleur, une couche légère, d'une couleur préparée avec de la graine d'Avignon et du safran infusés dans de la bière.

Pour éclaircir cette couleur, lorsqu'elle est sèche, on frotte la peau avec du linge blanc.

Les peaux de chèvre et de mouton se préparent à peu près, comme les précédentes ; seulement, elles demandent en même temps plus de travail et de ménagements.

On les met également en suif, en huile et en noir.

Les méthodes de tannage que nous avons indiquées jusqu'ici, ne sont pas les seules qui soient mises en usage pour conserver les peaux. Ces méthodes varient, non seulement suivant les pays, mais encore suivant les usages auxquels sont destinées les peaux ; c'est ainsi que le cuir de Russie reçoit des préparations très différentes de celles que nous venons d'indiquer; il en est de même pour les peaux destinées à la confection des gants, des bufflèteries, etc., etc.

Nous passerons donc successivement en revue : la préparation des cuirs de Russie, la hongroyerie, la mégisserie.

Cuir de Russie.

4157. Les Russes possèdent depuis longtemps un procédé pour faire un cuir particulier, qu'ils nomment *Jucten*, coloré en rouge par du bois aromatique. Ce cuir est très recherché, parce qu'il n'est pas sujet à se moisir à l'humidité, qu'il est à l'épreuve des insectes, et qu'il les éloigne même de son voisinage à cause de son odeur. Pour l'obtenir, les peaux sont dépouillées de leurs poils, en les faisant tremper dans une lessive trop faible pour agir sur les fibres animales; on les rince ensuite, on les foule plus ou moins selon leur nature, et on les fait fermenter dans un bain convenable après les avoir lavées dans de l'eau chaude. On les retire au bout de huit jours; mais il est quelquefois nécessaire de les faire tremper une seconde fois pour ouvrir leurs pores. On les nettoie ensuite en les travaillant au chevalet du côté de la chair et du côté du grain.

On compose ensuite une pâte de 38 livres de farine de seigle pour 200 peaux, et on la met fermenter avec du levain; on délaye cette pâte aigrie avec une quantité suffisante d'eau, et on en forme un bain pour les peaux, dans lequel elles restent quarante-huit heures. On les met alors dans de petites cuves de passement, où elles restent pendant quinze jours; après quoi on les lave à la rivière.

On plonge ensuite les peaux dans une cuve pleine d'une décoction d'écorce de saule (*salix cinerea et salix caprea*) à une température assez basse pour qu'elle ne détruise pas les fibres animales, et on les manie et on les presse pendant une demi-heure. On répète cette manipulation deux fois par jour, pendant une semaine. On renouvelle alors l'infusion, et on s'en sert pendant une seconde semaine pour les mêmes peaux. Ensuite, on les expose à l'air pour les sécher, et elles sont prêtes à teindre et à corroyer avec l'huile empyreumatique d'écorce de bouleau, substance à laquelle le cuir de Russie doit ses qualités particulières.

Voici la méthode qu'on emploie pour l'obtenir. On introduit l'épiderme blanc et membraneux du bouleau, dépouillé de toute partie ligneuse, dans une chaudière de fer qu'on ferme, lorsqu'elle est complètement pleine, avec un couvercle de fer bombé, ayant au centre un tuyau. Au dessus de cette chaudière, on en place une seconde dans laquelle ce tuyau passe sans aller jusqu'au fond. Lorsque les deux chaudières sont réunies par ce moyen, on les retourne de manière à ce que celle de dessus contienne l'écorce de bouleau. On enfonce l'autre moitié de cet appareil dans la terre, et on revêt la surface de la chaudière supérieure d'un lut d'argile; on l'entoure alors d'un feu de bois, et on chauffe au rouge, jusqu'à ce que la distillation soit complète. Cette opération, quoique grossière en apparence et usant beaucoup de bois, remplit son but.

Lorsque les chaudières sont délutées, on trouve dans la supérieure une poudre fine de charbon, et dans l'inférieure qui a servi de récipient, il y a une huile empyreumatique, d'une odeur très forte, qui est mêlée avec le goudron, et qui flotte sur une petite quantité de vinaigre. C'est cette huile qu'on emploie pour imprégner les peaux, en les travaillant du côté de la chair avec les outils du corroyeur. Il est difficile de faire pénétrer cette huile également, et

les Russes n'y réussissent pas toujours, car ils envoient beaucoup de peaux tachées. On obtient actuellement cette huile en France, en distillant l'écorce de bouleau dans des alambics de cuivre, et en condensant le produit au moyen d'un tuyau qui plonge dans l'eau froide. On en extrait ainsi environ 60 pour cent du poids de l'écorce.

Les peaux s'imbibent plus également de cette huile quand elles ne sont pas tout à fait sèches. On doit avoir soin de ne pas en mettre trop, de peur qu'elle ne passe à travers la peau et qu'elle ne tache le côté du grain.

CUIRS HONGROYÉS.

4158. Dans leur préparation, on remplace le tan, comme moyen préservateur : 1° par du chlorure d'aluminium obtenu par la double décomposition du sel marin et de l'alun, 2° par une quantité suffisante de suif dont on imbibe le cuir.

Le chlorure d'aluminium conserve la matière animale sans altérer la force du tissu; le suif empêche la dessiccation du cuir et lui donne la souplesse et l'onctuosité qui le rendent propre aux ouvrages des selliers et des bourreliers.

Le cuir de Hongrie se prépare avec une grande rapidité : deux mois suffisent pour l'amener à la perfection. Toutes les peaux peuvent être hongroyées; mais en France ce travail ne s'exécute que sur les cuirs forts et épais; les bœufs du Limousin passent pour donner en ce genre d'excellents produits.

Les premières opérations du hongroyage sont analogues à celle de la tannerie : seulement, on remplace presque toujours l'épilage à la chaux, qui affaiblit le cuir, par un rasage soigné. Un ouvrier ne peut guère raser plus de douze à quinze cuirs dans un jour. Lorsque les peaux ont été lavées, coupées par moitié, rasées et mises à tremper pendant vingt-quatre heures dans la rivière, on les passe dans un premier bain, composé, pour chaque peau pesant 35 à 40 kilogrammes, de 2 1/2 à 3 kilogrammes d'alun et 1 1/2 à 2 kilog. de sel marin dissous dans l'eau.

Il paraît que le chlorure d'aluminium qui se forme par double décomposition, est beaucoup plus favorable à la conservation du cuir que l'alun seul; il lui maintient une grande souplesse, qui est très favorable aux divers emplois des cuirs hongroyés. L'immersion des cuirs dans cette dissolution se fait à chaud, dans des cuves qui peuvent

contenir six demi-cuirs; pour mieux faire agir cette dissolution, et pour assouplir en même temps les peaux, un ouvrier les piétine, en parcourant à plusieurs reprises l'auge d'un bout à l'autre. On les transporte ensuite dans une autre auge contenant de l'eau chaude, où on les piétine également. Les mêmes opérations sont répétées une seconde fois pour que la peau soit bien imprégnée des sels. Les cuirs sont ensuite mis à tremper, pendant huit jours, dans de l'eau alunée; on les fait enfin sécher, soit à l'air, soit dans une étuve; mais avant qu'ils aient perdu toute leur humidité, on les plie en deux, en les étendant bien pour effacer les plis, et on les met en piles. Lorsqu'ils sont suffisamment secs, on les piétine pour les rendre plus souples, après quoi on les blanchit en les exposant au soleil.

Les peaux sont alors prêtes à être mises au suif. Le suif que l'on emploie est de qualité inférieure : on l'applique fondu et assez chaud, pour qu'il pénètre bien les cuirs; le graissage a lieu dans une étuve où l'on conserve une haute température, afin que le suif conserve assez longtemps sa fluidité, et que l'humidité retenue par les sels soit plus facilement expulsée. Chaque moitié de cuir doit consommer au moins 1 kilog. 1/2 de graisse, ce qui fait 3 kilog. pour un cuir entier.

Lorsque les peaux qui sont en opération sont graissées, deux ouvriers les prennent successivement et les tiennent pendant une minute au plus à quelque distance d'une grille couverte de charbons ardents; la chair doit être tournée du côté du feu.

Les peaux flambées sont déposées successivement sur une table rapprochée du feu; on les recouvre d'un linge, enfin on les suspend dans un étendoir où on les laisse pendant quelque temps pour obtenir le durcissement de la graisse.

La fabrication du cuir de Hongrie, telle que nous venons de l'indiquer, se fait ordinairement en été environ en quinze jours; il faut trois semaines à un mois en hiver, et quelquefois plus si la dessiccation n'est pas obtenue dans une étuve à air chaud.

Le cuir de Hongrie se travaillant tout frais et sans l'intervention d'acide ou d'alcali libres, conserve toute sa tenacité, sa force, et une grande souplesse; il résiste mieux que tout autre à la traction, et par cette raison, il est très estimé des bourreliers et des selliers.

MÉGISSERIE.

4159. L'art du mégissier s'exerce, à Paris, sur les peaux de mouton, et à Annonay, sur les peaux d'agneaux et de chevreaux, destinées à la ganterie; il s'exerce aussi sur les peaux qui doivent conserver leurs poils, telles que les housses, les fourrures, etc.

Le chlorure d'aluminium est ici, comme dans le hongroyage, la base de la conservation des peaux.

Les premières opérations de la mégisserie ont beaucoup d'analogie avec celles de la tannerie et de la maroquinerie; nous les passerons donc rapidement en revue.

On commence par faire dessaigner les peaux; on les lave, puis on barbouille du côté de la chair d'une bouillie de chaux et d'orpiment, qu'on étale avec un gros pinceau. Au bout de vingt-quatre heures, le poil tombe de lui-même avec une extrême facilité, et la laine peut être utilisée. On pèle les peaux sur le chevalet; on les immerge de nouveau, puis on leur donne diverses façons pour enlever l'excès de chair, pour les rogner dans les parties trop épaisses, et pour enlever la couleur verte due au sulfure.

Les peaux ou cuirets sont ensuite immergés dans un *confit*, qui n'est autre chose que du son délayé dans l'eau; 6 pots d'eau, 20 kilog. de son, suffisent pour 100 peaux de mouton. L'immersion dure trois semaines en hiver, à cause de la basse température, et seulement deux à trois jours en été. La fermentation, qui ne tarde pas à s'établir au sein du liquide, donne naissance à de l'acide lactique, qui gonfle les peaux.

Au sortir du confit, les peaux sont immergées dans la dissolution du mélange d'alun et de sel de cuisine. Pour cent peaux, il faut, suivant leur grandeur, de 6 à 9 kilog. d'alun, et seulement 1 kilog. 1/2 à 2 kilog. de sel marin; il faut un peu plus de ce dernier en été qu'en hiver; le passage dans le bain salin se fait à chaud.

Les peaux destinées à être passées en blanc, sont alors mises en pâte; pour cela, on prend, pour 100 peaux, 6 à 7 kilog. de farine et 50 jaunes d'œufs, on y ajoute la liqueur saline tiède qui a servi plus haut, et on pétrit le tout à force de bras, jusqu'à consistance uniforme de miel. Les peaux sont mises à tremper dans ce bain pendant une nuit entière. Le lendemain, on les relève pour

les suspendre aux perches d'un séchoir, dans lequel on les laisse huit à quinze jours, suivant la saison, mais où l'on pousse la dessiccation le plus vite possible. La pâte blanchit la peau, et remplace ainsi l'huile ou la graisse que l'on employe dans la corroyerie et la hongroyerie; elle adoucit la peau et l'empêche de devenir dure et cassante par la dessication.

Les peaux sont ensuite étirées au moyen du palisson; leur longueur reste la même, mais elles augmentent de plus d'un tiers dans le sens de la largeur; pour que ce travail se fasse bien, les peaux doivent être humides; pour les avoir dans cet état, on les plonge pendant quelques instants dans un baquet d'eau. Après l'étirage, les peaux sont desséchées, et le travail du mégissier est alors terminé.

Les peaux qui doivent conserver leur laine sont travaillées à peu près comme les précédentes; seulement, on supprime toutes les opérations qui ont pour but d'enlever le poil, et on ménage autant que possible ce dernier.

CHAMOISERIE.

4160. Les opérations préliminaires du chamoiseur sont absolument les mêmes que celles du mégissier; nous n'y reviendrons donc pas; il employe aussi les mêmes peaux; seulement, il choisit les plus belles et les plus fortes.

Le moyen que le chamoiseur employe pour conserver les peaux, diffère essentiellement, au contraire, de tous ceux que nous avons indiqués jusqu'à présent; il consiste dans l'emploi unique de l'huile de poisson, dont il force la peau à s'imprégner, par des foulages répétés.

Au sortir du confit de son, les peaux attendries et suffisamment assouplies, reçoivent la première huile. Pour cela, on les étend sur une table; un ouvrier trempe les doigts dans l'huile et secoue celle-ci sur la fleur, jusqu'à ce qu'il y en ait une quantité suffisante pour humecter toute la surface de la peau. Les peaux sont ensuite ployées en quatre; on en fait des pelottes que l'on jette dans l'auge du moulin à pilon. Cette auge est creusée obliquement dans une forte pièce de bois; le pilon ne se meut pas perpendiculairement; mais dans sa course, il décrit un arc de cercle, et vient frapper dans l'auge sous un angle d'à peu près 45°. Il se meut autour d'un axe qui est rapproché de l'extrémité qui reçoit l'action des cames. La tête

du pilon est taillée en redants, de manière à avoir plus d'action sur les peaux.

Les peaux reçoivent les chocs du pilon, pendant une heure et demie, deux heures et même trois heures, suivant qu'elles ont été plus ou moins bien préparées, qu'elles sont plus ou moins faciles à pénétrer d'huile.

On repasse les peaux plusieurs fois, dans le moulin, en ayant soin de les huiler toutes les fois que cela est nécessaire, et en les éventant après chaque pilage.

Le foulage ne suffit pas encore pour bien pénétrer les peaux d'huile; il faut, pour obtenir ce résultat, les passer dans une étuve où l'on entretient toujours une température suffisante, pour rendre l'huile plus fluide, sans cependant altérer la force de la peau.

Après l'échauffe, les peaux reçoivent sur le chevalet, une façon qui a pour but d'enlever, au moyen d'un couteau à tranchant émoussé, le reste de la fleur ou de l'épiderme que les opérations préliminaires ont laissé.

Enfin, les peaux doivent être dégraissées, c'est à dire qu'on leur enlève l'huile en excès, qu'on leur avait donnée pour s'assurer que les parties les plus intérieures en auraient assez.

Ce dégraissage s'obtient avec une lessive préparée avec des cendres, ou avec de la potasse elle-même en dissolution, marquant deux degrés à l'aréomètre de Baumé.

On fait tiédir cette lessive, on y jette les peaux, on remue fortement, on laisse tremper le tout pendant une heure. Puis on retire les peaux et on les tord.

La liqueur savonneuse se nomme dégras; elle reçoit des applications dans d'autres branches du travail des peaux.

Les peaux desséchées et dégraissées se trouvent un peu dures et raccornies; on leur rend toute leur souplesse en les ouvrant au palisson.

FABRICATION DU MAROQUIN.

4161. Avant le dix-huitième siècle, le maroquin nous arrivait exclusivement du Levant. Les premières notions publiées en France sur sa fabrication sont dues à Granger, chirurgien de la marine royale, qui, chargé vers le commencement du dix-huitième siècle d'une mission scientifique, publia à son retour en France entre autres objets, la description complète de l'art du maroquinier, tel qu'il l'avait

vu pratiquer en Orient. Cette publication date de l'année 1735.

La première maroquinerie fut établie en France vers le milieu du dix-huitième siècle, et il est probable qu'elle dut son existence aux renseignements publiés par Granger : elle était située dans le faubourg Saint-Antoine. Quelques années plus tard, un fabricant nommé Barois en fit construire une seconde, dont le souvenir est resté, grace aux lettres-patentes, qui, en 1765, la plaçaient au rang des manufactures royales. Depuis cette époque, l'art qui nous occupe a pris en France des développements de plus en plus considérables, et l'on compte aujourd'hui plusieurs fabriques importantes, parmi lesquelles il faut ranger en première ligne la belle manufacture de MM. Fauler à Choisy-le-Roy.

Les peaux que l'on préfère pour préparer le maroquin sont celles de chèvre, qui donnent un produit beaucoup plus souple, plus brillant et plus durable, que les peaux de mouton; cependant, on emploie souvent ces dernières à cause de leur prix qui est bien inférieur. Les peaux de chèvre les plus recherchées sont fournies par l'Auvergne, le Poitou, le Dauphiné. La Suisse, la Savoie et surtout l'Espagne, en exportent en France des quantités assez considérables.

Les peaux d'Espagne sont recherchées à cause de leur force et de leur bonne nature; celles des provinces françaises que nous avons citées plus haut sont plus estimées sous le rapport de la finesse.

4162. Les premières opérations que l'on fait subir aux peaux ressemblent beaucoup à celles qui sont exécutées dans la tannerie : nous les passerons donc rapidement en revue.

1° On fait revenir les peaux sèches (car c'est à cet état que le fabricant les reçoit presque toujours) pendant deux, trois et quatre jours, suivant la température extérieure, dans une eau fermentescible, qui a déjà servi à une précédente immersion; il faut surveiller avec un soin tout particulier cette opération, pour éviter d'altérer la nature et la résistance des produits. Lorsque les peaux sont arrivées au degré d'amollissement convenable, ce que l'expérience seule peut faire juger, on les retire du bain et on leur donne une première façon pour enlever au moyen du couteau

rond la graisse et la chair qui nuiraient à l'épilage, et pour faire disparaître les plis. Après cette opération, les peaux sont immergées dans un bain d'eau pure.

On procède alors au pelanage, qui s'exécute de la même manière que dans les tanneries, c'est à dire au moyen de plusieurs laits de chaux de moins en moins épuisés. L'ébourrage et les différentes façons qui l'accompagnent s'exécutent aussi à peu près de la même manière; seulement, comme la présence de la chaux est encore plus nuisible dans la préparation des maroquins que dans celle des cuirs, on prend toutes les précautions imaginables pour expulser entièrement cette base, qui altèrerait d'une manière très sensible la nuance des couleurs. C'est par cette raison qu'entre chaque façon, on fait dégorger les peaux dans un cylindre en bois, mobile sur un axe, à moitié plein d'eau pure et garni à son pourtour intérieur d'un grand nombre de chevilles de bois arrondies à leur extrémité. Dans quelques usines, pour mieux se débarrasser de cette chaux, on fait usage du bain *confit*, que l'on prépare aujourd'hui en délayant du son dans de l'eau. Les peaux sont immergées pendant une nuit et un jour dans ce bain, qui ne tarde pas à devenir acide par suite de la production de l'acide lactique.

Chez MM. Fauler, pour mieux dégorger les peaux, on fait usage d'un très grand tambour, mu au moyen d'une machine à vapeur, destinée à transmettre le mouvement à tous les appareils de la fabrique. Ce tambour est tout à fait analogue aux daschwells qui servent dans les blanchisseries, pour rincer les étoffes. L'eau pure est introduite par les tourillons, et l'eau de lavage sort par le pourtour du tambour. Les peaux restent dans cet appareil, jusqu'à ce qu'on juge qu'elles sont parfaitement lavées.

Arrivées à ce point de la fabrication, les peaux se divisent en deux classes parfaitement distinctes; les plus belles, celles qui présentent le moins de défauts, celles enfin qui paraissent à l'œil exercé de l'ouvrier, capables de prendre la plus belle nuance en couleur, sont destinées à la teinture en rouge; toutes les autres sont conservées pour les autres couleurs, et reçoivent un traitement différent, que nous indiquerons plus loin.

Ce qui distingue essentiellement le travail du maroquin rouge de celui du maroquin destiné à recevoir les autres

couleurs, c'est que dans le premier cas, on commence par teindre, puis on tanne, tandis que le contraire a lieu pour le second travail. Il est de toute nécessité de teindre avant le tannage, si l'on veut obtenir un beau rouge, bien solide.

4163. *Du maroquin rouge.* Après avoir choisi les peaux entièrement exemptes de défauts, on les plie en deux, chair contre chair, et on en coud les bords assez exactement pour que, étant gonflées, elles gardent l'air insufflé. Préparées de cette manière, on les passe dans le mordant qui doit fixer la couleur; celui qui relève le plus l'éclat de la nuance est le chlorure d'étain. Quelquefois, cependant, on emploie l'alun dans la proportion de 6 kilogrammes pour huit douzaines de peaux. Le mordant, suffisamment étendu d'eau, doit être tiède, on y plonge les peaux pendant quelques instants; on les fait égoutter; on les tord et on leur donne une façon au chevalet, pour faire disparaître les plis et pour expulser encore l'excès du mordant.

Les peaux sont prêtes alors à recevoir la teinture.

Le rouge s'obtenait autrefois au moyen du kermès et de la laque en bâton; aujourd'hui on emploie exclusivement la cochenille, qui donne un brillant coloris lorsqu'elle est bien appliquée et que les peaux sont choisies avec soin.

Par douzaine de peaux, on emploie 3 à 400 grammes de cochenille concassée; on délaye celle-ci dans de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'alun ou de crème de tartre. On soumet le tout à une ébullition de quelques minutes dans une chaudière en cuivre, puis on passe cette décoction dans un linge fin; le bain est ensuite divisé en deux portions égales, pour donner deux couches successives. La teinture s'applique sur les peaux cousues et placées dans un tonneau en bois, que l'on agite pendant à peu près une demi-heure; au bout de ce temps, on renouvelle le bain de couleur et on imprime de nouveau le mouvement au tonneau pendant une demi-heure. Les peaux, teintes et rincées, passent aux opérations du tannage.

Dans le cas qui nous occupe, le tannage se donne d'une manière tout à fait spéciale; on découd une partie de la peau de manière à pouvoir y introduire la quantité de sumac nécessaire au tannage; on la gonfle en y insufflant de l'air, puis on ferme vivement l'orifice au moyen d'une ficelle.

Les peaux ainsi balonnées sont placées dans une grande cuve remplie d'une dissolution faible de sumac. Plusieurs ouvriers les agitent sans cesse, en tous sens, pendant quatre heures. Après les avoir relevées deux fois dans l'espace de vingt-quatre heures, le tannage est effectué, si le sumac est de bonne qualité. On découd alors les peaux ; on les vide ; on les rince à l'eau fraîche, puis on leur donne une façon pour les assouplir et en effacer les moindres plis. Elles passent ensuite au séchoir, et subissent les mêmes opérations que les peaux qui ont reçu les autres teintures.

Quelquefois, on avive la couleur en passant avec une éponge sur les peaux à demi-sèches une légère couche de carmin dissous dans l'ammoniaque. Dans quelques fabriques, on les mouille avec une décoction de safran, pour leur donner une nuance se rapprochant davantage de l'écarlate.

4164. *Du maroquin teint d'une autre couleur que le rouge.* Les peaux destinées à cette application subissent une manipulation tout à fait différente de celle qui vient d'être décrite. Après le lavage dans les espèces de daschwells, dont nous avons parlé plus haut, les peaux sont immédiatement tannées.

Le tannage se fait au sumac dans de grands grands tonneaux en bois dont l'axe est armé de nombreux bras agitateurs. On commence par employer du sumac à demi épuisé par une opération précédente ; on le délaye dans de l'eau de manière à former une pâte épaisse ; ensuite, on le fait tourner avec les peaux dans le tonneau mu par un renvoi de la machine à vapeur. On termine le tannage en mettant les peaux en contact avec du sumac neuf, et en agitant de nouveau le tout ensemble. Par ce procédé, le tannage est extrêmement rapide et ne dure souvent que vingt-quatre heures. On donne alors aux peaux une façon pour les nettoyer du sumac ; puis on les porte aux étendoirs, pour les dessécher, les emmagasiner et s'en servir au fur et à mesure des besoins. Cette manière de travailler est beaucoup plus convenable que celle qui consiste à mettre de suite les peaux en travail. On peut, en effet, ayant un grand nombre de peaux tannées d'avance, choisir celles qui conviennent mieux à tel travail, ou à telle couleur, et assortir les peaux destinées à une même partie d'une manière plus sûre.

Les maroquiniers ne tannent pas toutes les peaux qui leur servent à préparer le maroquin; la plus grande partie même, leur arive toute tannée; celles qui viennent ainsi de Marseille ont une réputation méritée. Dans cette ville, le tannage s'obtient également au moyen du sumac, seulement, le brassage des peaux se fait à bras d'homme, dans de grandes cuves en bois, et l'opération dure de deux à trois jours au moins.

4165. *Seconde partie du travail.* Lorsqu'on veut mettre en travail les peaux tannées et desséchées, la première opération qu'on leur fait subir consiste à les faire revenir en les plongeant dans un bain d'eau, puis en les soumettant à un foulonnage énergique. Le foulon que l'on emploie est en tout semblable à ceux qui servent dans la bufflèterie, seulement au lieu de malaxer les peaux dans de l'huile, on le fait simplement avec de l'eau tiède portée à une température de près de 30°; si l'on dépassait cette température, la peau serait énervée; à un degré plus bas, elle n'aurait pas toute la souplesse désirable. Après le foulonnage, on donne plusieurs façons, tant du côté de la chair que du côté du poil, pour expulser l'excès du sumac et approprier les peaux. Une de ces façons consiste à battre la peau sur une table garnie de chevilles de bois arrondies à leur extrémité; cette opération a pour but de rompre de petites fibres qui, venant à se rompre plus tard, distendraient le cuir et permettraient aux chaussures de se déformer.

Enfin, une dernière façon consiste à plier les peaux en deux, chair contre chair, et à faire adhérer autant que possible les deux parties, au moyen d'un couteau rond émoussé. Les peaux sont alors propres à recevoir la teinture; elles doivent être d'une belle nuance jaune orangé tendre, uniforme.

Pour appliquer toutes les couleurs sauf le noir et le bleu, on prend, par exemple, 1 litre d'une décoction de bois de campèche, aussi chaude que l'ouvrier peut le supporter à la main, on la verse dans une auge rectangulaire. L'ouvrier prend la peau, la trempe dans la décoction, et la retourne à plusieurs reprises, en évitant avec soin d'en décoller les deux moitiés, afin que le côté de la chair ne prenne pas la couleur.

Cette opération exige beaucoup d'habileté et demande

des ouvriers expérimentés; on la répète, du reste, en prenant de nouvelles quantités de couleur, jusqu'à ce que la teinte soit montée au degré convenable.

Le noir se donne à la brosse, il suffit pour obtenir la couleur d'imprégner la fleur de la peau avec une dissolution d'acétate de fer, que l'on obtient ordinairement en faisant digérer de la ferraille avec de la bière aigrie.

Le bleu se teint à la cuve à froid; pour former la cuve, on emploie, comme à l'ordinaire, l'indigo, le sulfate de fer et la chaux. On fait aussi usage de la teinture en bleu de Prusse.

Pour obtenir les violets et les pensées, on donne à la peau une ou deux couches de bleu, puis on l'achève en la passant dans un bain de cochenille, plus ou moins chargé, suivant la nuance que l'on veut obtenir.

Le jaune et toutes les nuances qui en dérivent, se donnent au moyen d'une décoction de racine d'épine vinette. Le jaune qu'on obtient est très brillant, facile à fixer et d'une grande solidité. Pour l'obtenir, on traite la racine comme le bois de campèche, c'est à dire que l'on commence par réduire la racine en copeaux, puis on en fait une décoction.

On comprend qu'avec les couleurs que nous venons de désigner, on peut varier les nuances à l'infini, et c'est par là que se distingue la fabrication du maroquin telle qu'elle s'exécute à Paris; elle sait produire à volonté, et sur échantillon, toutes les nuances qui s'obtiennent sur laine, soie ou coton, par les procédés de teinture les plus délicats.

Lorsque la teinture est donnée, on place les peaux d'une même couleur sur le plateau d'une presse hydraulique, puis on les comprime fortement pour en chasser l'eau surabondante ainsi que la couleur qu'elle entraîne.

Ensuite, on donne aux peaux une façon qui doit en effacer jusqu'aux moindres plis; enfin, on les soumet à la dessiccation, d'abord dans un séchoir à air libre, puis dans un séchoir à courant d'air chaud. On a soin, cependant, de ne pas pousser la dessiccation à ses dernières limites; il faut que la peau soit un peu humide pour recevoir efficacement les dernières façons qu'on lui donne.

Le dernier travail est le corroyage; il consiste à amincir

les peaux, au moyen du couteau droit à fil relevé, semblable à ceux qui sont employés pour les peaux tannées; puis à les lustrer et à leur donner le grain.

Les peaux destinées à la confection des portefeuilles, à la gaînerie, etc, sont lissées, à deux ou trois reprises différentes, au moyen de cylindres en cristal de roche que l'ouvrier promène sur la peau, et qu'un mécanisme appuie fortement sur cette dernière. Avant chaque cylindrage, on humecte la peau, et entre chaque cylindrage on la porte à l'étuve pour en chasser l'excès d'eau et pour mieux fixer le lustre.

Les peaux destinées à la cordonnerie, à la sellerie, à la reliure, etc., après avoir été amincies, sont lissées par le cylindre en cristal; ensuite, on forme le grain du côté de la chair avec la paumelle, dont la surface inférieure est courbe et dentelée; après cette opération, on les lisse une seconde fois, puis on fait reparaître le grain en le relevant légèrement du côté de la chair avec une plaque en liège fixée sous une paumelle en bois. Enfin, pour obtenir un grain imitant de petits losanges, après avoir lustré la peau, on la cylindre au moyen d'un cylindre en poirier dentelé comme une vis; en passant à deux reprises le cylindre sur la peau, on forme sur celle-ci des lignes creuses qui, en se coupant, forment des losanges, etc.

CHAPITRE XVIII.

PRÉPARATION DES SELS AMMONIACAUX.

4166. Les sels ammoniacaux ont déjà une assez grande importance dans l'industrie; mais il est fort probable qu'ils sont destinés à jouer un rôle plus remarquable, dans un temps qui n'est peut-être pas bien éloigné de nous.

Maintenant, ils servent à faciliter l'étamage du fer, du cuivre, du laiton et des ustensiles de ménage. On les emploie à l'extraction du platine. En médecine, l'un d'eux est employé comme stimulant, fondant : c'est le sel ammoniac. Le sulfate est appliqué à la préparation de l'alun à base d'ammoniaque, qui remplace avec avantage l'alun

à base de potasse dans plusieurs circonstances; pour cette seule application, il se fait une consommation considérable de sulfate d'ammoniaque. Ce dernier sel sert maintenant à préparer l'ammoniaque caustique, le carbonate d'ammoniaque, etc.

Un débouché beaucoup plus étendu résulterait de l'emploi du sulfate d'ammoniaque comme engrais dans l'agriculture. Des expériences en grand sont faites en ce moment même dans plusieurs pays, et il est presque certain qu'elles donneront de très bons résultats pour quelque culture de haute importance.

Les principaux sels ammoniacaux qui sont préparés en grand, sont :

1° Le sulfate d'ammoniaque.

2° Le chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac.

3° Le carbonate d'ammoniaque.

A ces trois produits, le fabricant joint presque toujours la préparation de l'ammoniaque caustique appelée dans le commerce alcali volatil.

Toutes ces fabrications se touchent intimement; il existe même un procédé qui permet d'obtenir à volonté, tantôt le sulfate d'ammoniaque, tantôt le sel ammoniac, tantôt l'alcali volatil.

Les matières premières qui fournissent avec avantage l'ammoniaque, base de tous les autres produits, sont toutes d'origine animale, savoir :

1° Matières animales provenant des cadavres de divers animaux;

2° Urines et fientes des chameaux;

3° Urines provenant des fosses d'aisance;

4° Eaux ammoniacales provenant de la fabrication du gaz d'éclairage.

5° Résidus provenant de l'épuration du gaz, par des dissolutions métalliques.

Toutes les matières premières que nous venons de citer peuvent servir avec plus ou moins d'avantage à la fabrication des sels ammoniacaux; nous allons successivement les passer en revue.

Les divers débris des animaux développent pendant leur fermentation spontanée, ou durant leur décomposition par la chaleur, une grande quantité d'ammoniaque libre ou combinée avec les acides carbonique, acétique,

hydrosulfurique; on a tiré parti de cette propriété pour la fabrication des sels ammoniacaux.

En général, ce sont les os qu'on emploie le plus souvent; on les calcine, comme nous l'avons déjà vu, dans des cornues en fonte ; on obtient pour résidu du noir animal, et les produits condensés servent à obtenir les sels ci-dessus. D'autres produits animaux, tels que chair musculaire, poils, chiffons de laine, corne, etc., etc., produiraient également le même effet; cependant, on ne les emploie pas avec le même avantage que les os, soit parce qu'on peut en tirer un profit plus considérable, soit aussi parce qu'ils donnent pour résidu des charbons brillants qui ne conviennent nullement à la décoloration des sucres.

L'hydrochlorate d'ammoniaque se trouve tout formé dans plusieurs résidus de décomposition des substances animales ; la fiente et l'urine des chameaux, en particulier, en contiennent ou en produisent d'assez fortes proportions. Autrefois, on le retirait en Egypte de la suie recueillie dans les cheminées où l'on avait brulé cette fiente, et on le livrait presque exclusivement au commerce de l'Europe.

Aujourd'hui, ce commerce n'existe plus, et si les Egyptiens préparent encore, comme nous le dirons plus loin, le sel ammoniac, ils le consomment eux-mêmes ; ou du moins ils ne l'expédient plus en Europe.

L'urine provenant des fosses d'aisance renferme beaucoup de sel ammoniac, résultat de la décomposition spontanée de l'urée.

Cette matière première qui est la plus généralement employée aujourd'hui, sert presque exclusivement à produire du sulfate d'ammoniaque, pour la fabrication de l'alun, et celle de l'alcali volatil.

L'urine donne, il est vrai, peu d'ammoniaque ; mais, comme elle est de peu de valeur, et qu'elle se traite facilement par des procédés très simples, elle permet de livrer les sels ammoniacaux à des prix assez bas.

On sait que dans toutes les fabriques qui préparent le gaz d'éclairage au moyen de la houille, on obtient pour produits de la distillation, d'abord le gaz light, puis un liquide contenant du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque, d'autres produits d'une faible importance, enfin

du goudron et quelques autres substances que l'on sépare facilement par simple décantation.

Ces eaux d'une odeur et d'une saveur fortement urineuses, d'une couleur jaunâtre, servent à préparer les différents sels ammoniacaux, et même directement l'ammoniaque caustique.

Les eaux ammoniacales ont une richesse qui varie beaucoup, suivant la nature du charbon distillé, la quantité d'eau interposée que ce dernier contient, le système de condensation que les fabricants de gaz emploient, etc.

En général, elles marquent à l'aréomètre de Baumé, rarement au dessous de 1°, très souvent entre 2 et 3, et jamais au delà de 5 ou 6 au plus.

Le degré indiqué par l'aréomètre, ne peut représenter exactement la richesse des eaux; en effet, ces dernières renferment toujours plus ou moins d'ammoniaque libre, et des carbonates et sulfhydrates de cette base, etc. Or, ces derniers tendent à élever le degré de l'aréomètre, puisque leur densité est plus grande que celle de l'eau ; tandis que l'alcali libre, au contraire, tend à l'abaisser.

Il se pourrait donc fort bien, à la rigueur, que les eaux eussent un faible degré, tout en étant très riches ; cependant, nous devons le dire, ce dernier cas est rare; généralement, les eaux sont d'autant plus riches, qu'elles marquent un degré plus élevé, surtout lorsqu'elles sont vieilles de quelques jours, et que la chaleur ou l'agitation en ont chassé la plus grande portion de l'ammoniaque libre.

Depuis quelque temps, un nouveau procédé d'épuration du gaz, proposé et déjà appliqué dans plusieurs usines, tant par M. Houzeau-Muiron que par M. Mallet, professeur de chimie, a ouvert un nouveau mode de production des sels ammoniacaux.

Ce procédé, nous n'en doutons pas, permettra de les livrer à des prix tellement modérés, qu'on pourra les employer avec beaucoup d'avantage en agriculture.

Le procédé de M. Mallet consiste à faire passer le gaz dans des dissolutions métalliques à bas prix et capables de produire des doubles décompositions, avec les sels ammoniacaux qui se trouvent dans le gaz. Il employe, par exemple, le chlorure de manganèse ou le sulfate de fer ; dans le

premier cas, il se forme un précipité, composé principalement de carbonate et de sulfure de manganèse ; dans le second cas, de carbonate et de sulfure de fer. La liqueur retient en dissolution le chlorhydrate d'ammoniaque, ou le sulfate de la même base; une simple évaporation suffit pour extraire ces sels. Nous reviendrons plus tard sur cette opération.

4167. *Sulfate d'ammoniaque.* Le sulfate d'ammoniaque se prépare maintenant en quantité considérable pour les fabricants d'alun.

Plusieurs modes de travail et divers appareils sont appliqués à cette préparation, suivant que l'on emploie telle ou telle matière première.

S'agit-il de la calcination des os ou autres matières animales, on se sert de l'appareil dont nous avons déjà parlé pour la fabrication du noir animal. Les eaux condensées consistent principalement en huile animale et en eau tenant en dissolution du carbonate d'ammoniaque ; l'huile, plus légère, surnage : on l'enlève avec des siphons. La liqueur qui reste sert à préparer le sulfate d'ammoniaque.

Pour cela, on fait passer la liqueur ammoniacale trois ou quatre fois sur un lit de sulfate de chaux brut et réduit en poudre. Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de prendre les précautions que nous allons indiquer :

Le *filtre* est formé d'une caisse en bois rectangulaire de 2 à 3 trois mètres de longueur sur une hauteur de parois de 33 centimètres à peu près; le fond est incliné, la partie supérieure est ouverte. A quelques centimètres du fond, on établit une grille en barreaux de bois rapprochés les uns des autres. Une toile humide est tendue sur cette grille; on la recouvre d'une couche régulière de sulfate de chaux pulvérisé d'un décimètre d'épaisseur.

L'appareil étant ainsi disposé, on fait arriver un filet d'eau ammoniacale sur une toile de 50 centim. carrés, étendue au milieu du filtre, afin d'éviter que la couche de plâtre ne soit dérangée; il faut éviter aussi avec soin les fausses voies qui pourraient se former dans quelques parties de la surface des filtres. L'eau ammoniacale traverse lentement la couche de sulfate de chaux, se transforme en sulfate d'ammoniaque, et forme d'un autre côté du carbonate de chaux.

On répète trois fois ce mode de filtration pour obtenir une plus complète transformation, et on a soin d'opérer méthodiquement, c'est à dire de faire passer les eaux sur du plâtre de plus en plus neuf. La décomposition des eaux ammoniacales n'est cependant jamais complète; on est obligé de terminer la saturation au moyen d'un peu d'acide sulfurique.

Ce procédé, du côté de l'acide, est très économique, puisque la plus grande partie de la saturation se fait avec du plâtre dont le prix est bien inférieur à celui de l'acide sulfurique; mais d'un autre côté, il présente, nous le croyons, des inconvénients qui doivent en limiter l'emploi et contrebalancer en grande partie le bon marché résultant du mode de saturation. La fabrication du sulfate est liée à celle du noir animal, et la production de l'ammoniaque n'est économique qu'autant que le noir animal se vend bien; or, le noir provenant de cette source n'est pas aussi estimé que celui des fours.

Les produits volatils, qui se dégagent pendant la fabrication, ont une odeur excessivement infecte; on est obligé d'employer des procédés de condensation énergiques et dispendieux, pour ne pas incommoder tout le voisinage.

Le sel que l'on obtient est toujours sali par des matières animales; on ne pourrait pas l'employer directement à la fabrication de l'alun; en général, il ne sert guère qu'à préparer le chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac, ou bien encore l'alcali volatil.

Enfin, malgré toutes les précautions, il est impossible de ne pas perdre une partie des produits ammoniacaux, pendant leur passage lent à travers les couches de plâtre; il s'en volatilise toujours une partie notable.

Quoi qu'il en soit, la dissolution étendue de sulfate d'ammoniaque qui provient de ce travail doit être évaporée, jusqu'au degré de cristallisation, dans des chaudières en plomb. Le sulfate qui résulte de la cristallisation étant sali par des matières animales, sert à préparer le sel ammoniac.

On a essayé de convertir les eaux ammoniacales du gaz d'éclairage en une solution de sulfate d'ammoniaque par le même procédé de filtration sur le sulfate de chaux; mais on y a bientôt renoncé. En effet, l'hydrosulfate d'ammoniaque contenu dans ces eaux n'est pas du tout décomposé par le

plâtre; il passait donc sur les filtres en pure perte, et se perdait en grande partie par l'évaporation. Un procédé que l'on préfèrerait, et qui peut-être est encore en usage, consiste à saturer simplement les eaux par de l'acide sulfurique et à les évaporer dans des chaudières en plomb. Ce mode de travail donne de très beau sel, qui peut être employé directement à la fabrication de l'alun; mais sous un autre rapport, malgré son extrême simplicité et le peu de matériel qu'il exige, il doit être tout à fait abandonné, au moins si l'on veut soutenir la concurrence avec d'autres procédés.

Le grave inconvénient qu'il présente, c'est d'exiger pour l'évaporation des eaux saturées une grande quantité de combustible; en effet, les eaux ammoniacales ne donnent par hectolitre que 5 à 7 kilogrammes de sulfate : il faut donc évaporer près de 90 pour 100 d'eau pour obtenir le sel cristallisé.

Le même inconvénient se renouvellerait avec plus de gravité encore, si on voulait obtenir du sulfate en traitant l'urine putréfiée par l'acide sulfurique; cette matière première ne donne que 2 à 3 kilogrammes au plus de sulfate d'ammoniaque. De plus, ce procédé a l'inconvénient de développer et de répandre au loin une odeur fétide insupportable.

La plus grande partie du sulfate d'ammoniaque que l'on fabrique maintenant à Paris, se produit néanmoins à Montfaucon avec les urines de vidange. Le procédé que l'on emploie, avait été indiqué par M. Chevallier, pour une autre fabrication.

Les urines en partie putréfiées sont placées dans une grande chaudière cylindrique en tôle chauffée à la vapeur; on y introduit une quantité convenable de chaux grasse de bonne qualité et parfaitement éteinte; cet alcali met en liberté l'ammoniaque à l'aide de la chaleur et de l'agitation; on recueille directement le gaz dans de l'acide sulfurique à 52°. La dissolution du sulfate d'ammoniaque produite est évaporée dans des chaudières en plomb, jusqu'au degré de la cristallisation; c'est à dire jusqu'à 34°, à peu près, de l'aréomètre de Baumé. Le sel qu'on obtient par ce procédé est d'une assez belle qualité; cependant, il serait possible de l'obtenir avec une plus grande économie encore.

Les eaux ammoniacales peuvent être traitées avec autant

d'avantage que les urines par le procédé que nous venons d'indiquer.

On a essayé de remplacer l'acide sulfurique par des sels moins chers que lui, pour préparer le sulfate d'ammoniaque; mais nous pensons que les essais tentés dans cette direction n'auraient pas grand succès, parce que pour précipiter entièrement la base métallique, qui, dans ce cas, est unie à l'acide sulfurique, les eaux ammoniacales doivent contenir une quantité suffisante d'acide sulfhydrique à l'état de sulfhydrate; sans cela, il se forme des sels doubles qui restent dans les dissolutions, et qui rendent le sulfate très impur : on est obligé, en outre, de prendre plusieurs précautions, qui compliquent singulièrement la fabrication. Le sulfate qui présenterait le plus d'économie serait évidemment celui de fer.

4168. *Chlorhydrate d'ammoniaque.* Le sel ammoniac nous venait autrefois de l'Egypte : on le retirait de la fiente des chameaux.

On dessèche ces fientes au soleil; on les brûle ensuite dans des cheminées disposées pour recueillir la suie. Cette suie, soumise à l'action de la chaleur dans des ballons en verre, laisse dégager le sel qui vient s'attacher à la partie supérieure des vases.

Le sel extrait par ce procédé est terne, spongieux et grisâtre; il revient à un prix beaucoup plus élevé que celui que l'on prépare aujourd'hui en Europe par des procédés tout à fait différents, au moyen des différentes matières premières dont nous avons fait mention.

Baumé est le premier qui ait tenté de fabriquer ce sel; il recueillait le produit de la distillation des matières animales dans du chlorure de magnésium provenant de la préparation du sel marin; il se formait du carbonate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque, qui, évaporé, cristallisé et sublimé, remplissait le même but que le sel ammoniac égyptien.

Plus tard, MM. Leblanc et Dizé imaginèrent de faire arriver la base et l'acide à l'état pur et gazeux dans une chambre en plomb, où la combinaison s'opérait; le sel déposé sur le fond de la chambre et sur les parois, était repris et sublimé; nous croyons que ce procédé présente-

rait des avantages dans quelques circonstances ; il permettrait d'obtenir le sel aussi pur que possible et exempt surtout du fer, qui lui nuit beaucoup à la vente.

Ces procédés, imparfaits alors, furent bientôt remplacés par celui de MM. Payen et Pluvinet, qui est encore très employé maintenant.

Ce procédé consiste à préparer d'abord le sulfate d'ammoniaque, en distillant les matières animales; puis, à transformer ce sulfate en hydrochlorate.

On fait bouillir la dissolution de sulfate d'ammoniaque avec du sel marin et on évapore jusqu'à 19 ou 20° de Baumé ; on ajoute à la dissolution un équivalent de sel marin pour chaque équivalent de sulfate d'ammoniaque. Il y a double décomposition ; il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque et du sulfate de soude anhydre qui cristallise à mesure que la liqueur se concentre par une évaporation convenable. On enlève le sulfate de soude au fur et à mesure qu'il cristallise, afin de l'empêcher de se déposer, ce qui exposerait à fondre la chaudière.

Ce procédé de fabrication paraît, au premier abord, simple et peu coûteux, puisque rien n'est perdu et que l'acide sulfurique sert à former du sulfate de soude; mais, le sulfate de soude que l'on obtient est assez impur, ce qui lui fait perdre une partie de sa valeur.

Tel qu'il est, cependant, ce procédé donne de bons résultats, et il a surtout l'avantage de fournir un hydrochlorate d'ammoniaque tout à fait exempt de fer, ce qui peut bien rarement s'obtenir par d'autres procédés, et surtout lorsqu'on emploie l'acide hydrochlorique préparé dans des cylindres en fonte.

Nous avons dit plus haut que les eaux ammoniacale du gaz ne pouvaient être traitées par le plâtre, puisqu'elles contiennent en grande quantité de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Lorsqu'on veut les transformer en sel ammoniac, on les sature quelquefois par de l'acide hydrochlorique, et on les évapore dans des chaudières en plomb, jusqu'au degré de cristallisation. Mais, il vaut beaucoup mieux les distiller avec de la chaux dans un alambic en tôle et recevoir les vapeurs dans l'acide hydrochlorique ; la dépense de combustible est bien moins considérable, et on obtient de suite une dissolution à 15 ou 18 degrés de l'aréomètre de

Baumé, qu'il suffit d'évaporer quelque peu pour l'amener au degré de cristallisation.

Le sel ammoniac que l'on obtient par la cristallisation des eaux obtenues par ce procédé, est d'une très belle qualité et très blanc ; malheureusement, quand on vient à lui donner la forme commerciale, il prend une teinte de rouille qui provient de la faible quantité de fer que contient toujours l'acide chlorhydrique du commerce.

On s'est encore servi pour saturer les eaux ammoniacales provenant soit de la distillation de la houille, soit de la distillation des matières animales en vases clos, du résidu de l'amollissement des os par l'acide hydrochlorique obtenu dans la préparation de la gélatine ; mais, l'abondant précipité de carbonate et de phosphate de chaux qui se forme, ainsi que la présence de la gélatine dissoute dans l'acide qui rend les cristallisations difficiles, ôtent à ce procédé quelques uns de ses avantages. Nous ferons les mêmes réflexions, quant à l'emploi du chlorure de manganèse dans de semblables circonstances; il se forme des sels doubles qu'il est très difficile de détruire, et d'ailleurs pour que la double décomposition ait lieu, dans ce dernier cas, il est indispensable que les eaux contiennent du sulfhydrate d'ammoniaque. Les urines qui servent maintenant à fabriquer le sulfate, ont servi et pourraient encore servir à produire l'hydrochlorate; il suffirait de les traiter par l'un des procédés que nous venons d'indiquer, ou, mieux encore, de transformer le sulfate en hydrochlorate au moyen du sel marin.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour obtenir l'hydrochlorate d'ammoniaque, on fait subir à celui-ci une dernière préparation qui permet de le livrer au commerce avec un cachet de pureté. Il serait facile, en effet, de frauder le sel en poudre cristalline, par beaucoup d'autres substances, moins chères, et d'ailleurs sous cette forme, l'humidité pénètre facilement entre les interstices des cristaux, et rend le sel bien moins propre à servir dans l'opération de l'étamage, etc.

4168. L'opération qui permet de donner au sel ammoniac une forme plus convenable aux intérêts des consommateurs, consiste en une véritable sublimation.

Nous avons donné, planches 131, 132 et 133, tous les détails de construction relatifs aux appareils d'évaporation et

de sublimation du sel ammoniac ; nous ne donnerons ici que ce qui est relatif aux manipulations.

Il est tout à fait nécessaire de dessécher d'abord le sel aussi parfaitement que possible ; on l'introduit ensuite dans des pots en terre. Ces pots, contenant chacun 20 kil. de sel brut, sont disposés au nombre de 12, 18 ou 24, dans un four à galère. On les chauffe d'abord avec beaucoup de précaution, puis on porte graduellement la température jusqu'au rouge sombre ; on a soin de dégorger, de temps en temps, leur col avec un instrument semblable à un vilebrequin, dont la mèche a été trempée dans l'huile ; cette huile tombe en partie dans le pot, se réduit en noir de fumée et contribue à donner au pain de sel une teinte brune estimée dans le commerce. Cette préférence vient de ce que le sel égyptien possédait la même couleur brune ; elle est donc basée sur un préjugé, puisque le sel est d'autant plus impur qu'il est plus brun.

Au bout de 2 à 3 jours de sublimation, l'opération est terminée, c'est à dire que la plus grande partie du sel est venue se déposer sur le col du vase en terre ; le résidu qui reste au fond de l'appareil contient encore du sel ammoniac mélangé avec les matières fixes ; on le réduit en poudre et on le mêle avec d'autre sel prêt à être sublimé.

Lorsque le fourneau est suffisamment refroidi, on enlève les pots, on les casse avec précaution, et l'on en détache le pain de sel sublimé qui est prêt alors à être livré au commerce.

La sublimation du sel ammoniac augmente nécessairement beaucoup son prix ; on compte généralement que le prix en est doublé, ce qui est beaucoup, eu égard au résultat obtenu. Aussi, toutes les industries qui n'exigent pas nécessairement l'emploi du sel en masse, doivent-elles employer le sel ammoniac à l'état brut.

4169. Lorsqu'on emploie pour l'épuration du gaz, du chlorure de manganèse, on obtient pour résidu du chlorhydrate d'ammoniaque, du carbonate et du sulfure de manganèse, etc. Le sel ammoniac est en dissolution, on laisse reposer avec soin, on soutire la liqueur parfaitement claire et qui ne doit plus précipiter par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Cette liqueur est évaporée jusqu'à 22 ou 24 degrés Baumé, dans des chaudières en plomb, puis on la vide au moyen d'un siphon dans des cristallisoirs plats également

doublés de plomb. Le sel ammoniac cristallise et peut servir alors aux différents emplois de l'industrie.

L'emploi du sulfate de fer présente encore plus d'avantage que celui du chlorure de manganèse ; le dépôt de sulfure et de carbonate de fer se fait plus difficilement et engorge moins les différentes parties de l'appareil d'épuration. D'ailleurs, la dissolution limpide de sulfate d'ammoniaque est évaporée dans les chaudières en plomb, jusqu'à 30° de l'aréomètre, puis on la reçoit également dans des cristallisoirs. Le sulfate obtenu par ce procédé, peut parfaitement servir à la fabrication de l'alun. En outre, il deviendrait d'une très grande utilité dans le cas où on l'appliquerait lui-même directement à l'agriculture.

4170. *Ammoniaque caustique.* La préparation de l'ammoniaque caustique au moyen de ce sulfate est extrêmement simple ; on met en présence du sulfate d'ammoniaque et de la chaux ; il se forme du sulfate de chaux et l'ammoniaque se dégage. L'attaque se fait dans un vase en tôle ou en fonte; on recueille le produit gazeux dans un appareil de Woulf, composé de vases en plomb d'une capacité de 50 à 100 litres ; lorsque la dissolution d'ammoniaque marque le degré commercial, c'est à dire 22° à 23°, on la soutire dans des touries en grès que l'on expédie au consommateur. Il faut prendre quelques précautions dans cette mise en bouteille ; l'ouverture de celle-ci doit être fermée avec un bouchon de liège enveloppé d'un parchemin ; au dessus de ce bouchon, on applique un bourrelet de terre glaise ; enfin, on enveloppe ce dernier d'un second parchemin qui retient l'humidité de la glaise et l'empêche de se fendiller.

L'ammoniaque préparée avec le sulfate d'ammoniaque doit supporter tous les frais préalables de la fabrication du sulfate : on a essayé de la produire directement, en distillant les eaux ammoniacales du gaz sur de la chaux.

M. Mallet emploie, à cet effet, un appareil qui peut à volonté produire l'ammoniaque caustique, le sulfate d'ammoniaque ou le chlorhydrate d'ammoniaque. Il se compose :

1° D'une chaudière en tôle à fond bombé intérieurement, placée directement au dessus d'un foyer à charbon de terre ;

2° D'une seconde chaudière plus élevée que la première,

et qui se vide à volonté dans celle-ci. Ces deux chaudières sont en tout semblables; elles sont munies chacune d'un agitateur qui affleure le fond bombé;

3° D'un grand tonneau en tôle renfermant un serpentin condensateur en plomb;

4° D'une chaudière de lavage intermédiaire entre la seconde chaudière et le serpentin condensateur;

5° D'un épurateur à la chaux dont nous parlerons plus loin;

6° D'un réfrigérant;

7° D'un appareil de Woulf, dans lequel on opère la dissolution de l'ammoniaque caustique;

8° D'un vase en plomb, dans lequel on peut produire directement le sulfate ou le sel ammoniac, en faisant arriver l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique ou hydrochlorique;

9° Enfin, d'un vase jaugé fournissant les eaux ammoniacales à l'appareil, et placé par conséquent dans un lieu plus élevé que lui. Ce vase est alimenté par une pompe ordinaire, qui va puiser les eaux dans une citerne.

On comprendra facilement la marche de cet appareil. Disons d'abord le chemin que suivent les eaux ammoniacales que l'on doit épuiser. Elles se rendent directement du vase jaugé dans le tonneau en tôle qui renferme le serpentin; on a soin de les faire arriver dans le fond de ce tonneau. Après avoir cheminé en sens contraire des vapeurs qui se trouvent dans le serpentin, elles sortent par la partie supérieure, et se rendent dans la grande chaudière en tôle, la plus élevée; puis, on les fait passer dans la chaudière suivante, où elles restent jusqu'à ce qu'elles soient épuisées : on les soutire alors, et on les fait écouler au dehors de la fabrique.

Chaque opération dure quatre heures. A chaque opération, il faut avoir soin d'ajouter à l'eau ammoniacale une quantité de chaux suffisante pour rendre l'ammoniaque caustique; cette précaution n'est indispensable que dans le cas où l'on veut fabriquer directement l'alcali volatil.

Voici maintenant la marche des vapeurs. Celles qui se dégagent de la première chaudière se rendent au moyen d'un tube en plomb dans le fond de la chaudière supérieure, et servent à élever la température du liquide qu'elle contient, et qui doit passer dans la première à l'opération

suivante. Les vapeurs produites dans cette seconde chaudière se rendent dans un vase laveur en tôle, muni d'un agitateur, et contenant un lait de chaux que l'on renouvelle à chaque opération.

Au sortir du laveur, les vapeurs passent dans l'épurateur, qui se compose de couches de chaux, étendues sur des tamis superposés; enfin, l'ammoniaque caustique, suffisamment dépouillée d'eau et épurée, se rend dans le serpentin condensateur, échauffe l'eau qui l'entoure, puis arrive dans le réfrigérant, et de là passe dans l'appareil de Woulf, où elle se dissout complètement.

Cet appareil, imité des appareils employés pour la distillation des liquides alcooliques, consomme une quantité de combustible extrêmement faible.

CHAPITRE XIX.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE ET DE SES ISOMÈRES.

4171. Dans le premier volume de ce traité, nous avons déjà parlé du composé d'azote et de carbone auquel M. Gay-Lussac a donné le nom de *Cyanogène*. Le rôle de radical qui appartient à ce composé justifie cette dénomination, Tous les chimistes ont adopté les vues que M. Gay-Lussac a émises à ce sujet, et qui s'appuient sur l'histoire approfondie des propriétés chimiques du cyanogène. Tous s'accordent à considérer cette découverte comme l'une des plus belles et des plus fécondes de la chimie moderne.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aborder l'étude d'un assez grand nombre de composés qui paraissent se lier intimement à l'histoire du cyanogène. La constitution de ces corps nous paraît susceptible d'être envisagée d'une manière simple et rationnelle, en admettant l'existence de deux radicaux isomériques avec le cyanogène, mais offrant des molécules plus condensées. Ces radicaux hypothétiques seraient le *Fulminogène* et le *Prussianogène*. Le fulminogène offrirait dans ses éléments une condensation double de celle que nous offre le cyanogène; dans le prussianogène, on aurait une con-

densation triple. Nous aurons ainsi trois séries parallèles qui nous présenteront de frappantes analogies. Nous croyons utile de les mettre en regard dans le tableau que l'on trouvera plus bas, et qui offre en quelque sorte le résumé des opinions que nous avons professées au sujet des combinaisons cyaniques.

Les travaux remarquables de M. Liebig sur les acides cyanique, fulminique et cyanurique, nous fourniront des arguments essentiels en faveur de ces opinions. Au point de vue de la chimie générale, les rapprochements que nous offrent ces trois séries sont de la plus haute importance. Nous voyons en effet s'accomplir sous nos yeux, dans le cercle de cette triple série, par des expériences de laboratoire et en dehors des influences de la vie végétale ou animale, des phénomènes inverses de ceux que nous déterminons habituellement sous l'influence des agents physiques et chimiques. Car, la molécule du cyanogène, soit libre, soit combinée, peut se condenser, et cette condensation devenant double ou triple, on voit la substance originaire passer à un autre état, où la molécule est de plus en plus complexe.

C'est ainsi que nous voyons s'effectuer sous nos yeux la transformation de l'acide cyanique en ses isomères l'acide prussianique et la cyamélide. C'est encore ainsi que le chlorure de cyanogène gazeux de M. Gay-Lussac, qui correspond à l'acide cyanhydrique, se transforme par une modification isomérique en chlorure de cyanogène solide de Sérullas, qui, par l'état de condensation de ses éléments, correspond à la série du prussianogène.

La théorie du prussianogène est due à M. Graham ; nous l'avons adoptée comme représentant de la manière la plus rationnelle la constitution des cyanures doubles de M. Berzélius. Cette théorie fait rentrer ces composés dans la même série que l'acide cyanurique.

La théorie du prussianogène nous paraît aussi préférable à celle qui a été proposée d'abord par M. Gay-Lussac, et qui a été adoptée par M. Liebig. Cette théorie consiste à admettre dans les ferrocyanures un nouveau radical composé hypothétique, le *Ferrocyanogène* ou *Cyanoferre* de M. Gay-Lussac, qui serait représenté par la triple molécule du cyanogène, unie à une molécule de fer $3\,Cy^2 + Fe$. Le ferrocyanogène, en s'unissant à deux équivalents d'hydro-

gène, constituerait l'acide ferrocyanhydrique. Cet acide, en échangeant ses deux équivalents d'hydrogène contre deux équivalents de métal, formerait les ferrocyanures. Le ferrocyanure jaune de potassium serait formulé par Fy, 2K (en représentant par Fy le ferrocyanogène). Ce qui a décidé M. Liebig à donner la préférence à ce point de vue sur celui de Graham, c'est l'impossibilité où l'on est jusqu'à présent de remplacer le fer des ferrocyanures par un autre métal.

En adoptant la théorie du ferrocyanogène, on est conduit à admettre un second radical hypothétique, le *Ferricyanogène* qui figurerait dans le ferrocyanide rouge de potassium de M. Gmelin.

M. Liebig admet, en outre, l'existence de radicaux particuliers pour exprimer rationnellement les composés cyanurés de M. Gmelin et de M. Dœbereiner, lesquels contiennent respectivement du cobalt, du chrôme, du platine.

4172. Nous croyons que ces radicaux ne sont pas indispensables et que tous ces composés, sans exception, peuvent rentrer dans l'une des trois séries inscrites au tableau suivant :

PREMIÈRE SÉRIE. — *Cyanogène.*

Cyanogène	$C^4 Az^2 = Cy^2$
Acide cyanhydrique..........	$Cy^2 H^2$
— chlorocyanique.........	$Cy^2 Ch^2$
— iodocyanique..........	$Cy^2 I^2$
— cyanique supposé anhydre.	$Cy^2 O$
— cyanique hydraté.......	$Cy^2 O, H^2 O$
Cyanates................	$Cy^2 O, M O$
Cyanures................	$Cy^2 R$

DEUXIÈME SÉRIE. — *Fulminogène* (hypothétique).

Fulminogène..............	$C^8 Az^4 = Cy^4$
Acide fulminique réél.........	$Cy^4 O^2$
Fulminates	$Cy^4 O^2, 2 M O$
Fulminures (hypothétiques)...	$Cy^4, 2 M$
Acide fulmino-platinique......	$Cy^4 \left\{ \begin{matrix} Pt \\ H^2 \end{matrix} \right.$
Fulmino-platinures...........	$Cy^4 \left\{ \begin{matrix} Pt \\ M \end{matrix} \right.$

TROISIÈME SÉRIE — *Prussianogène* (hypothétique).

Prussianogène................	$Cy^{12}H^6 = Cy^6$
Acide chloroprussianiq. (chlorure solide de cyanogène.)......	$Cy^6\ Ch^6$
Acide iodoprussianique........	$Cy^6\ I^6$
Acide prussianique ou cyanurique, hydraté...............	$Cy^6\ O^3, 3\,H^2O$
Prussianates ou cyanurates.....	$Cy^6\ O^3, 3\,MO$
Prussianures (hypothétiques)...	$Cy^6\ M^3$
Prussiate jaune de potasse......	$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} K^2 \\ Fe \end{matrix} \right.$
— de plomb	$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Pb^2 \\ Fe \end{matrix} \right.$
Bleu de Prusse................	$Cy^6\ Fe^3 + 2Cy^6Fe^2$
Prussiate rouge de potasse......	$Cy^6\ K^3 + Cy^6Fe^2$
Bleu de Prusse correspondant...	$Cy^3\ Fe^3 + Cy^6Fe^2$
Cobaltocyanures..............	$Cy^6\ K^3 + Cy^6Co^2$
Chrômocyanures..............	$Cy^6\ K^3 + Cy^6\ Cr^2$
Acide sulfoprussianique ou sulfocyanhydrique............	$Cy^6\ S^3 + 3\,H^2S$
Sulfocyanures................	$Cy^6\ S^3 + 3MS$
Acide hypersulfocyanique.....	$Cy^6\ S^6 + 3\,H^2S$
Hypersulfocyanures..........	$Cy^6\ S^6 + 3MS$

SÉRIE DU CYANOGÈNE.

Cyanogène.

WOEHLER.

PELOUZE ET RICHARDSON, *Comptes rendus de l'Académie*, t. VI, p. 187.

4173. Le cyanogène a pour formule $C^4\ Az^2 = Cy^2$. Son équivalent représente 2 volumes, comme celui du chlore. (520.)

Lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution de cyanogène dans l'eau, elle se colore rapidement en brun sous l'influence de la lumière. Dans l'obscurité, la coloration est plus lente, mais elle se produit également; il se forme des flocons bruns insolubles; d'après M. Wœhler, la liqueur retient en dissolution de l'acide cyanhydrique, de l'urée et de l'oxalate d'ammoniaque.

MM. Pelouze et Richardson ont repris l'examen des produits de cette décomposition et ont analysé la substance brune insoluble, qui serait représentée par la formule

$$C^8 Az^4 H^2 O,$$

c'est à dire par une combinaison de deux équivalents de cyanogène et d'un équivalent d'eau.

Cette substance est soluble dans les alcalis et forme avec les oxydes métalliques des composés insolubles. Soumise à l'action du feu, elle fournit un résidu de *paracyanogène*.

La formation des autres produits dont M. Wœhler a constaté la présence, s'explique par la réaction suivante :

$$C^4 Az^2 + 4 H^2 O = C^4 O^3, Az^2 H^6, H^2 O.$$

Ainsi, 2 atomes de cyanogène, plus 4 atomes d'eau représentent 1 atome d'oxalate d'ammoniaque.

D'ailleurs, 4 atomes de cyanogène, plus un atome d'eau contiennent les éléments de 1 atome d'acide cyanique et de 1 atome d'acide cyanhydrique.

$$2 (C^4 Az^2) + H^2 O = C^4 Az^2 O + C^4 Az^2 H^2.$$

La production de l'urée s'explique par sa dérivation connue du cyanate d'ammoniaque; quant à l'acide carbonique et à l'ammoniaque, ils dérivent de la décomposition de l'acide cyanique au contact de l'eau.

Le cyanogène et l'ammoniaque liquide réagissent l'un sur l'autre; il se sépare une matière brune et il se forme plusieurs produits solubles; ceux-ci sont les mêmes que ceux qui résultent de l'action de l'eau sur le cyanogène. La matière brune contient de l'ammoniaque et sa formule est, d'après M. Johnston

$$C^{12} Az^6 O + Az^2 H^6 + 3 H^2 O.$$

Elle serait donc représentée par de l'ammoniaque, de l'eau et un acide moins oxygéné que l'acide cyanurique.

Ce corps brun soumis à la calcination laisse un résidu de paracyanogène.

Paracyanogène.

JOHNSTON.
BROWN, *Phil. Transaction of the R. S. of Edinb.*
BRETT ET DENHAM SMITH. *Phil. Magasin*, t. XXIX, p. 295.
HARALD THAULOW. *Rapport annuel* de Berzélius, 1844.

4174. Nous dirons ici quelques mots d'un composé d'azote et de carbone découvert par M. Johnston, et qui possède en centièmes la même composition que le cyanogène.

La formule qui lui a été attribuée est la suivante :

$$C^{12}\ Az^{6}.$$

Cette substance se présente sous la forme d'une poudre d'un brun foncé. Elle se dissout dans l'acide sulfurique; l'acide nitrique dissout aussi le paracyanogène et donne naissance à une matière jaune qui se précipite par l'action de l'eau et qui a été nommée *acide paracyanique* par M. Johnston. L'analyse de cette matière n'a pas été faite.

On obtient le paracyanogène en petite quantité comme résidu de la calcination du cyanure de mercure. Comme nous l'avons vu plus haut, on l'obtient encore en soumettant à l'action de la chaleur la matière brune insoluble provenant de la réaction mutuelle de l'eau et du cyanogène.

M. Brown avait annoncé que le paracyanogène, à une température élevée, pouvait se tranformer en silicium. Ce résultat extraordinaire, sur lequel l'auteur appelait l'attention des chimistes, n'a pas été confirmé par les expériences répétées en Allemagne et en Angleterre; ces expériences n'ont fourni que des conclusions négatives.

M. Thaulow s'est livré tout récemment à des expériences qui offrent beaucoup d'intérêt et qui peuvent mettre sur la voie de découvertes nouvelles et importantes pour la théorie.

Suivant M. Thaulow, le cyanure d'argent chauffé donne naissance, en se décomposant, à un dégagement de lumière analogue à celui qui se produit, quand on calcine certains oxydes métalliques, ou bien encore quand on chauffe le bleu de Prusse ou le prussiaure de fer ammoniacal. Il y a dégagement abondant de gaz, et l'on obtient pour résidu une matière gris clair qui est, d'après M. Thaulow, du *paracyanure d'argent*, et non du carbure d'argent, comme l'avaient cru MM. Liebig et Redtenbacher.

Ce dégagement de lumière, que l'on observe ordinairement dans les transformations isomériques de la chimie minérale (*allotropies* de M. Berzélius), paraît donc présider

également à la transformation du cyanogène en paracyanogène.

Pour extraire le paracyanogène du paracyanure d'argent, on traite celui-ci par l'acide nitrique étendu, qui dissout la presque totalité de l'argent et qui laisse une poudre d'un brun noirâtre renfermant encore de l'argent; pour en retirer le paracyanogène pur, il faut traiter cette poudre, lavée et desséchée, par l'acide sulfurique en excès qui la dissout; cette dissolution, traitée par l'eau, fournit un précipité qui est le paracyanogène pur; l'argent reste en dissolution.

Lavée et desséchée, cette poudre brune possède les propriétés du paracyanogène de Johnston; elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides et les alcalis; les dissolutions sont brunes.

Le résidu de la calcination des prussianures contiendrait également du paracyanogène en combinaison, suivant M. Thaulow.

Le gaz qui se dégage pendant la décomposition du cyanure d'argent a été examiné par M. Thaulow ; ce gaz possèderait la même composition et la même densité que le cyanogène; mais il en diffère par l'odeur et par les propriétés. Mêlé à l'air, même à faible dose, il provoque des vomissements; il est liquéfiable à — 4° à la pression ordinaire; l'eau en dissout quatre fois son volume à 15°. La dissolution ne tarde pas à déposer du paracyanogène. La dissolution de ce gaz dans la potasse ne fournit pas les réactions caractéristiques du cyanure de potassium. D'après cela, M. Thaulow conclut que le gaz obtenu par la calcination du cyanure d'argent n'est pas du cyanogène, mais bien une modification isomérique de ce corps. On obtiendrait le même produit gazeux dans la décomposition des prussianures par la chaleur.

Acide cyanhydrique.

PELOUZE, *Annales de chimie et de physique*, t. XLVIII, p. 375.

4175. Sa formule est $C^4 Az^2 H^2 = Cy^2 H^2$ et représente 4 volumes de vapeur. L'histoire de l'acide cyanhydrique a déjà été tracée (524), nous ne ferons donc mention ici que des observations pleines d'intérêt, faites dans ces dernières années par M. Pelouze.

Lorsqu'on met en contact de l'acide cyanhydrique anhydre avec son volume d'acide hydrochlorique fumant, la liqueur se prend au, bout de 4 à 5 minutes, en une masse cristalline, en produisant un dégagement de chaleur très sensible. Cette masse donne à la distillation des acides cyanhydrique, chlorhydrique, formique et enfin du chlorhydrate d'ammoniaque. L'acide sulfurique détermine une réaction semblable à celle que produit l'acide chlorhydrique; seulement, elle s'opère plus difficilement et avec plus de lenteur.

Des réactions analogues s'opèrent, quand on décompose le cyanure de mercure ou le cyanure de potassium par un excès d'acide chlorhydrique. La production de l'acide formique se conçoit aisément, en jetant les yeux sur la formule suivante :

$$C^4 Az^2 H^2 + 4H^2 O = C^4 H^2 O^3, Az^2 H^6, H^2 O.$$

On voit qu'un équivalent d'acide cyanhydrique dissous dans quatre équivalents d'eau, représente les éléments de un équivalent de formiate d'ammoniaque. Nous avons vu que le formiate d'ammoniaque, chauffé à 180°, se décompose en acide cyanhydrique et en eau. Ces actions inverses, par lesquelles on peut passer du formiate d'ammoniaque à l'acide cyanhydrique, et revenir de ce dernier acide à l'acide formique, nous offrent sans contredit des exemples de transformation d'un très grand intérêt.

L'éther de l'acide cyanhydrique a été obtenu par M. Pelouze. Nous l'avons décrit (3211).

Chlorure de cyanogène.

Bineau, *Annales de chimie et de physique*, t. LXVII, page 236.
Persoz.

4176. Ce composé a pour formule $C^4 Az^2 Cl^2 = Cy^2 Cl^2$. Il est gazeux dans les circonstances ordinaires.

Ses propriétés ont été étudiées par M. Gay-Lussac et par Sérullas. (530.)

M. Persoz a fait, dans ces dernières années, quelques observations intéressantes sur cette substance. Ayant enfermé dans un tube scellé à la lampe du chlorure de cyanogène liquéfié, M. Persoz a vu se développer au sein du liquide

de larges cristaux incolores, qui n'étaient autre chose que le chlorure de cyanogène solide de Sérullas, isomérique avec le chlorure gazeux, et qui présente à l'état de vapeur une densité triple de celle qui appartient au chlorure de cyanogène gazeux, ainsi que M. Bineau l'a démontré.

Chlorocyanate d'ammoniaque. Le chlorure de cyanogène gazeux et l'ammoniaque également à l'état gazeux se combinent sensiblement à volumes égaux, avec un faible dégagement de chaleur. Le composé se dépose en grains blancs cristallins. M. Bineau a donné à cette combinaison le nom de chlorocyanate d'ammoniaque; il lui attribue la formule suivante :

$$C^4Az^2Cl^2, 2Az^2H^6.$$

Le chlorocyanate d'ammoniaque n'a point d'odeur; il ne paraît point s'altérer à l'air. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il communique à celle-ci la propriété de troubler le nitrate d'argent; il se forme peut-être alors du cyanate et du chlorhydrate d'ammoniaque. Chauffé, il fond, dégage de l'ammoniaque, donne un sublimé de chlorhydrate d'ammoniaque, et un résidu qui résiste à une chaleur rouge sans se décomposer, et qui paraît être du mellon.

En se laissant guider par l'analogie, il semblerait que $Cl^2C^4Az^2$ devrait représenter l'équivalent du chlorure de cyanogène. M. Bineau fait remarquer que la synthèse du chlorocyanate d'ammoniaque ne satisfait pas à cette hypothèse. Il nous paraîtrait assez rationnel d'envisager le composé de M. Bineau comme une combinaison double où figureraient le chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium et un amidure de cyanogène. On aurait alors la formule :

$$C^4Az^2, Az^2H^4 + Cl^2, Az^2H^8.$$

Ether chlorocyanique. Il s'obtient, suivant M. Aimé, en faisant arriver un courant de chlore sec dans l'alcool absolu contenant du cyanure de mercure, et recueillant le produit dans un tube en U refroidi. On obtient un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, brûlant avec une flamme pourpre, et bouillant au dessous de 50°. Ce liquide aurait pour composition :

$$C^4Az^2Ch^2, 2(C^8H^8, H^2O).$$

Chlorocyanate de méthylène. Ce composé se produit

dans des circonstances semblables aux précédentes, en remplaçant l'alcool par de l'esprit de bois. Sa formule serait :

$$C^4 Az^2 Ch^2, 2 (C^4 H^4, H^2 O).$$

Il y a sans doute là quelque difficulté à éclaircir.

Brômure de cyanogène.

Bineau (*Annales de physique et de chimie*, t. LXVIII, p. 425).

Suivant M. Bineau, le brômure de cyanogène de Sérullas, au lieu de se gazéifier à + 15°, reste encore solide à + 40°.

Pour fixer le mode de condensation de ses éléments, M. Bineau a cherché le rapport du volume de sa vapeur au volume du gaz carbonique résultant de sa combustion. Il a conclu de ses expériences le nombre 3,607 pour la densité de vapeur du brômure de cyanogène. Ce nombre correspond à 4 volumes, en partant de la formule $C^4 Az^2 Br^2$. Le mode de condensation de ce composé est donc le même que celui du chlorure de cyanogène.

Iodure de cyanogène.

Bineau (*Annales de chimie et de physique*, t. LXVII, p. 234).

4177. La densité de vapeur de l'iodure de cyanogène n'a pu être déterminée, ni par le procédé de M. Gay-Lussac, ni par le mien, parce qu'il y a toujours de l'iode mis à nu.

Iodocyanate d'ammoniaque. L'iodure de cyanogène peut absorber le gaz ammoniac. M. Bineau a conclu la composition de l'iodocyanate d'ammoniaque de la proportion de gaz ammoniac absorbé par un poids donné d'iodure de cyanogène. Lorsque l'ammoniaque cesse d'être absorbée, le composé se présente sous la forme d'un liquide ayant ordinairement une teinte d'un jaune rougeâtre, ce qui n'aurait pas lieu sans doute, si le contact de l'air était évité d'une manière absolue. Le composé paraît être représenté par la formule

$$C^4 Az^2 I^2, 3Az^2 H^6.$$

Abandonné à l'air, ce corps perd rapidement de l'ammoniaque et se change en feuilles cristallines. Chauffé au

bain-marie, il entre en ébullition à 50°, dégage beaucoup d'ammoniaque, et se concrète. La quantité d'ammoniaque perdue est de 16 p. 100. Le résidu se trouve donc représenté par la formule $C^4Az^2I^2$, Az^2H^6.

La décomposition de l'iodocyanate d'ammoniaque par la chaleur fournit du mellon.

Sulfure de cyanogène.

On ne connaît pas le sulfure de cyanogène Cy^2S, correspondant au chlorure gazeux de cyanogène.

Le bisulfure de cyanogène Cy^2S^2, appelé par M. Liebig sulfocyanogène (534), n'existe pas non plus. Le corps obtenu au moyen du sulfocyanure de potassium possède en effet une tout autre composition comme on le verra plus loin.

Acide Cyanique.

Woehler et Liebig, *Annales de chimie et de physique*, t. xlvi, p. 25.

1178. L'acide cyanique a été découvert par M. Wœhler. Nous ajouterons quelques détails à son histoire, que nous avons déjà tracée dans le premier volume de ce traité (528).

L'acide cyanique n'avait d'abord été étudié qu'en combinaison avec les bases, et n'avait pu être obtenu isolé.

Dans un travail remarquable, MM. Wœhler et Liebig ont prouvé que l'acide cyanique pouvait être obtenu à l'état d'hydrate; mais, à cet état il n'a qu'une existence éphémère.

La réaction qui fournit l'acide cyanique hydraté est une des plus curieuses de la chimie; elle est fondée sur un dédoublement de la molécule de l'acide cyanurique ou prussianique.

Lorsqu'on chauffe, en effet, l'acide prussianique dans une cornue, et qu'on recueille les produits de la distillation dans un récipient entouré de glace, il se condense un liquide limpide d'une grande volatilité. Son odeur est piquante et rappelle celle de l'acide formique très concentré. Au contact de la peau, il fait naître une ampoule blanche et occasionne une vive douleur. L'acide cyanique est miscible à l'eau; la dissolution rougit le tournesol et se dé-

compose rapidement en bicarbonate d'ammoniaque, en vertu de la réaction suivante :

$$C^4 Az^2 O, H^2 O + 2 H^2 O = C^4 O^4, Az^2 H^6,$$

Lorsqu'on retire l'acide concentré du récipient, où il s'est condensé, il se modifie au bout de quelques minutes, à la température ordinaire. La liqueur devient laiteuse, s'épaissit de plus en plus, en s'échauffant spontanément, et finit par se solidifier en se projetant vivement de tous côtés. Le produit qui prend naissance est la cyamélide ou acide cyanurique insoluble.

Le passage de l'acide cyanurique à l'état d'acide cyanique, et la transformation spontanée de ce dernier en cyamélide, s'opère en vertu d'un simple jeu d'isomérie; en effet, ces trois substances possèdent exactement la même composition en centièmes.

D'ailleurs, cette dernière transformation paraît aussi due à l'action de la chaleur; car, tant que l'acide cyanique est soumis à l'influence d'une température basse, il se maintient, et dès qu'il arrive à la température ordinaire, il se convertit en cyamélide.

L'acide cyanique, tel qu'il existe dans le cyanate d'argent, est représenté par la formule $C^4 Az^2 O = Cy^2 O$.

L'acide cyanique hydraté a pour composition :

2 atomes de cyanogène.....	321,91	60,23
1 atome d'oxygène.........	100,00	18,71
1 atome d'eau.............	112,48	21,06
1 atome d'acide cyaniq. hydr.	534,39	100,00

Cet acide n'exige qu'un atome de base pour constituer des sels neutres. Ainsi, suivant M. Liebig, les cyanates sont représentés par la formule générale $Cy^2 O, M O$.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'acide cyanique hydraté dans de l'alcool absolu, elle est absorbée; la masse s'échauffe, mais sans dégager de gaz. Bientôt, il se fait un abondant précipité blanc et cristallin. Ce précipité, purifié par des lavages à l'alcool, n'est pas l'éther cyanique. Le corps dont il s'agit, correspond à une combinaison éthérée de l'acide prussianique, comme nous le verrons plus bas.

CYANATES.

4179. Les cyanates alcalins sont très stables et résistent à une chaleur rouge; ils se produisent facilement en calcinant à une chaleur modérée un cyanure alcalin avec du bioxyde de manganèse.

Les cyanates de potasse, de soude, d'ammoniaque et de baryte sont solubles; ceux de mercure, d'argent, de plomb et de cuivre sont insolubles. Lorsqu'on essaie de séparer l'acide cyanique d'un cyanate par un acide puissant, il éprouve une décomposition analogue à celle que l'acide cyanique étendu éprouve lui-même; il se forme un sel à base d'ammoniaque, et il se dégage de l'acide carbonique.

Cyanate d'ammoniaque. Lorsqu'on mélange dans une éprouvette sur le mercure de la vapeur d'acide cyanique et de l'ammoniaque sèche, il y a réaction et il se produit une combinaison blanche et cristalline qui n'est autre chose qu'un cyanate basique d'ammoniaque soluble dans l'eau froide. On peut l'obtenir encore en traitant à froid le cyanate de plomb par l'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe du cyanate d'ammoniaque sec à une douce chaleur, ou bien lorsqu'on fait concentrer la dissolution ammoniacale, l'excès d'ammoniaque se dégage, et le cyanate neutre d'ammoniaque se transforme par une modification isomérique en urée, c'est à dire en une substance qui se produit habituellement sous l'influence des forces de l'organisme. La belle découverte de la production artificielle de l'urée est due à M. Wœhler.

Le cyanate neutre d'ammoniaque $C^4 Az^2 O, H^8 Az^2 O$ renferme en effet les éléments de l'urée $C^4 Az^4 H^8 O^2$.

Il n'est nullement improbable que la production de l'urée dans l'économie soit précédée par celle du cyanate d'ammoniaque.

Cyanate de baryte. Pour le préparer, on fait arriver du cyanogène dans de l'hydrate de baryte délayé dans l'eau; il se forme à la fois du cyanate de baryte et du cyanure de baryum, que l'on décompose ensuite par un courant de gaz acide carbonique. On filtre la liqueur pour en séparer le carbonate de baryte; on la concentre par l'évaporation et on y ajoute de l'alcool, qui précipite le cyanate sous la forme de petits cristaux prismatiques. La dissolution

de ce sel serait décomposée, par l'évaporation, en carbonate de baryte et ammoniaque.

Cyanate de potasse. On l'obtient, d'après M. Wœhler, en mêlant exactement parties égales de prussiate jaune de potasse séché et de peroxyde de manganèse, et chauffant le mélange jusqu'au rouge naissant. M. Liebig conseille de former avec ce mélange un cône qu'on allume par le sommet; la combustion se propage alors dans toute la masse, et l'on obtient du cyanate de potasse. On pulvérise la masse refroidie, et on la fait bouillir avec de l'alcool à 0,86, qui dissout le sel; celui-ci cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Plus récemment, M. Liebig a indiqué un procédé qui fournit facilement du cyanate de potasse lorsqu'on a du cyanure de potassium à sa disposition. Ce procédé consiste à fondre le cyanure de potassium dans un creuset de Hesse, et à y ajouter de la litharge, jusqu'à ce que celle-ci cesse d'être réduite; on donne un coup de feu suffisant pour réunir le plomb en un culot; on coule la masse saline; on la pulvérise et on la fait bouillir avec de l'alcool qui dissout le cyanate de potasse et qui l'abandonne par l'évaporation.

Lorsqu'on fond le cyanate de potasse avec du potassium, le sel se convertit tranquillement en un mélange de potasse et de cyanure de potassium. En le faisant fondre avec du soufre, on obtient un mélange de sulfate de potasse, de sulfocyanure et de sulfure de potassium.

Cyanate de plomb. On l'obtient en précipitant un sel de plomb soluble par le cyanate de potasse. Le précipité se présente sous forme d'une poudre composée d'aiguilles déliées, et se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante. En versant de la potasse caustique sur ce sel, on obtient une poudre jaune rougeâtre, qui, chauffée en vase clos, entre en fusion, devient rouge, et donne après le refroidissement, une poudre verte qui n'a pas été étudiée.

Cyanate d'argent. Quand on mêle du cyanate de potasse avec du nitrate d'argent, le cyanate d'argent se précipite sous la forme d'une poudre blanche, légèrement soluble dans l'eau bouillante. Chauffé jusqu'au rouge, ce sel devient noir, entre en fusion, s'enflamme, même à l'abri du contact de l'air, et brûle avec bruit. Nous avons vu que le résultat de cette calcination peut constituer du paracya-

nure d'argent si la température n'a pas été trop élevée. Le cyanure d'argent se dissout aisément dans l'ammoniaque, et, pendant l'évaporation de celle-ci, il se dépose de grands cristaux lamelleux, demi-transparents, contenant beaucoup d'ammoniaque ; mis en contact avec l'air, ou avec l'eau, les cristaux perdent bientôt de l'ammoniaque et deviennent opaques.

CYANURES MÉTALLIQUES.

4180. Dans ces composés, le cyanogène joue absolument le même rôle que le brôme, l'iode et le fluor : leur constitution est analogue à celle des chlorures, brômures et iodures; deux volumes de cyanogène $C^4 Az^2$ remplacent deux volumes de chlore, de brôme ou d'iode.

Les cyanures des métaux dont les oxydes sont réductibles par la chaleur seule, abandonnent le cyanogène lorsqu'on les chauffe, et on obtient pour résidu le métal et une petite quantité d'une matière charbonneuse azotée, qui constitue le paracyanogène, substance isomérique avec le cyanogène.

Les cyanures alcalins secs résistent, au contraire, à une température rouge sans se décomposer; ils entrent en fusion, et se solidifient par le refroidissement.

Les oxydes des métaux des dernières sections, mis en contact avec l'acide cyanhydrique forment de l'eau et un cyanure. Tels sont les oxydes de mercure, d'argent et de palladium.

La plupart des cyanures sont décomposés par l'acide chlorhydrique; il se forme ordinairement un chlorure, et de l'acide cyanhydrique qui se dégage. Lorsque l'acide chlorhydrique est en excès, on peut obtenir les produits qui résultent de la décomposition de l'acide cyanhydrique sous son influence, c'est à dire de l'acide formique et de l'ammoniaque.

Les cyanures d'argent, de mercure, et en général ceux des métaux des dernières sections, résistent à l'action des oxacides étendus; les hydracides au contraire les décomposent aisément.

Presque tous les cyanures peuvent se combiner avec le protocyanure de fer et donner des combinaisons qui sont souvent représentées par des cyanures doubles, mais que nous envisagerons comme des composés renfermant un ra-

dical isomérique avec le cyanogène, ainsi qu'on le verra plus bas.

4181. *Cyanure de potassium.* Le cyanure de potassium peut se former directement comme le chlorure de potassium. L'expérience peut s'exécuter en chauffant du potassium dans un excès de cyanogène gazeux contenu dans une cloche courbe. L'absorption s'opère avec dégagement de lumière.

Un grand nombre de matières animales azotées peuvent fournir du cyanure de potassium, lorsqu'on les chauffe avec de la potasse ou du carbonate de potasse, à une chaleur rouge; mais, ce procédé n'est pas avantageux pour l'obtenir à l'état de pureté. La meilleure manière de le préparer consiste à l'extraire du prussiate de potasse du commerce. Après avoir privé ce sel de son eau de cristallisation, on l'introduit dans une cornue de porcelaine, ou dans un creuset de fer, et on le calcine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote. On obtient pour résidu du cyanure de potassium mêlé avec du quadricarbure de fer. On sépare le cyanure du quadricarbure, en dissolvant le premier dans la plus petite quantité d'eau possible, ou mieux dans l'alcool bouillant, puis on évapore la dissolution à siccité. On obtient ainsi une masse cristalline, qui se conserve assez bien sous forme sèche, qui entre en fusion sans se décomposer, et qui n'éprouve même qu'une décomposition incomplète, quand on la fait fondre au contact de l'air.

Suivant M. Liebig, lorsqu'on porte dans un creuset de Hesse, chauffé au rouge cerise, un mélange de 8 parties de prussiate jaune de potasse desséché et de 3 parties de carbonate de potasse sec, il se forme du cyanure de potassium et du cyanate de potasse; le fer reste à l'état de carbure; le cyanure de potassium est prédominant par rapport au cyanate.

Lorsque la température a été convenablement soutenue, on a dans le creuset une masse saline incolore, en fusion tranquille, qui surnage le carbure de fer. On coule alors. Le produit obtenu peut être employé dans tous les cas où la présence du cyanate de potasse n'est pas nuisible.

Le cyanure de potassium est incolore, quand il est bien pur; souvent, il est jaunâtre : il cristallise dans le système régulier; sa saveur est âcre et alcaline; il est fusible. Une température rouge ne l'altère pas, quand il est abrité du

contact de l'air; s'il y a contact de l'air, il se transforme en cyanate de potasse, en absorbant de l'oxygène. Les cristaux de cyanure de potassium sont déliquescents; la dissolution se décompose à l'air sous l'influence de l'acide carbonique ; elle exhale l'odeur de l'acide cyanhydrique.

La dissolution aqueuse de cyanure de potassium ne se conserve pas sans altération; il s'y développe de l'acide formique et de l'ammoniaque, produits de la destruction de l'acide cyanhydrique. Le cyanure de potassium est un composé vénéneux. On a commencé à l'employer en médecine à faible dose.

M. Liebig a signalé récemment le cyanure de potassium comme l'un des agents de réduction les plus puissants de la chimie.

Lorsqu'on projette des oxydes métalliques, comme de l'oxyde de fer ou de cuivre par exemple, dans du cyanure de potassium fondu, le métal se réduit et il se forme du cyanate de potasse. Les oxydes d'étain ou d'antimoine fournissent, à la chaleur du rouge naissant, un culot d'étain ou d'antimoine renfermant la totalité du métal de l'oxyde.

On voit par là que le cyanure de potassium devient un réactif précieux dans les essais par la voie sèche.

Tous les cyanures insolubles se dissolvent dans un excès de cyanure de potassium. Cette propriété a été mise à profit par l'industrie pour déposer, par la voie électro-chimique, un métal à la surface d'un autre métal.

On a récemment démontré la possibilité de former du cyanogène sous l'influence des alcalis, sans faire intervenir la présence d'une matière azotée. Le cyanogène, dans ce cas, semble prendre naissance aux dépens de l'azote de l'air. M. Thomson ayant chauffé au rouge, dans un vase ouvert, 2 parties de carbonate de potasse du commerce avec 2 parties de coke ou de houille et 1 partie de limaille de fer, a observé une absorption considérable d'azote. Lorsque le mélange offre une grande surface, il se produit une telle quantité de cyanogène, et par suite de cyanure, que l'opération serait, suivant M. Thomson, plus productive que celle qui consiste dans l'emploi du charbon et des matières animales. L'opération ne réussit pas avec du charbon de bois; il est trop combustible.

M. Fownes a repris cette expérience depuis, et a voulu lui donner une plus grande netteté en employant un mé-

lange de charbon de sucre et de carbonate de potasse purs; le mélange a été soumis à un courant d'azote dans un tube chauffé au rouge. Après l'opération, la masse contenait du cyanure de potassium dont la proportion représentait les $\frac{12}{100}$ du charbon employé. Du reste, ce fait avait déjà été signalé par M. Desfosses.

Ces résultats expliquent la présence du cyanure de potassium constatée récemment dans le haut fourneau de Mœgdesprung. Dans l'intérieur de ce haut fourneau éteint, on a trouvé du cyanure de potassium mêlé de charbon. Le produit a été examiné par M. Bromeis, qui a mis hors de doute la présence du cyanogène.

Il y a quelques années une observation analogue avait été faite dans un haut fourneau en Angleterre.

Il semblerait résulter des faits qui précèdent, que le charbon peut absorber l'azote de l'air sous l'influence des alcalis et former du cyanogène; mais cette explication est contredite par les expériences qui vont suivre.

MM. Erdmann et Marchand, ayant voulu répéter l'expérience de M. Fownes en faisant passer de l'azote parfaitement sec sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse également bien secs, n'ont pas pu constater la formation du cyanure de potassium.

Cette observation vient d'être confirmée par M. Wœhler, qui a reconnu que la présence de l'eau était indispensable à la production du phénomène. Si l'azote est humide, ou bien si, l'azote étant sec, on emploie de l'hydrate de potasse au lieu de carbonate, il se fait toujours du cyanure de potassium.

D'après ces faits, on serait conduit à admettre que l'azote de l'air passe d'abord à l'état d'ammoniaque dans l'expérience en question. Ce point une fois admis, la production du cyanogène en présence de l'ammoniaque et des charbons rouges est un résultat nécessaire, d'après les observations de M. Langlois, que l'on trouvera plus bas.

Le cyanure de potassium contient :

2 atomes de cyanogène. .	320,91	40,24
1 atome de potassium. . .	489,92	59,76
	819,83	100,00

4182. *Cyanure d'ammonium ou cyanhydrate d'ammoniaque.*

Ce composé peut être obtenu directement en saturant l'acide cyanhydrique par l'ammoniaque. Il se forme aussi, pendant la distillation des prussianures ammoniacaux.

Le cyanhydrate d'ammoniaque peut affecter l'état solide ; il cristallise dans le système régulier; sa volatilité est très grande et presque égale à celle de l'acide cyanhydrique lui-même. La chaleur le décompose aisément ; il reste un charbon azoté.

M. Langlois a constaté récemment que le cyanhydrate d'ammoniaque se forme en abondance, en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur des charbons portés au rouge; il se dégage de l'hydrogène pur pendant cette réaction remarquable par sa netteté et dont l'industrie tirera parti. Schéele avait déjà constaté que le chlorhydrate d'ammoniaque mêlé à du charbon de bois et à de la potasse donne naissance à du cyanure de potassium, lorsqu'on porte la température au rouge.

La formule du cyanhydrate d'ammoniaque est : $Cy^2 H^2$, $Az^2 H^6$ ou Cy^2, $Az^2 H^8$.

Cyanure de magnésium. $Cy^2 Mg$. Il se forme par la dissolution de l'hydrate de magnésie dans l'acide cyanhydrique. Il est inconnu sous forme solide. Pendant l'évaporation la chaleur et l'acide carbonique de l'air le décomposent.

Cyanure de calcium. $Cy^2 Ca$. S'obtient en saturant l'acide cyanhydrique par l'hydrate de chaux. Par l'évaporation, il se décompose en carbonate de chaux et ammoniaque. Inconnu sous forme solide.

Cyanure de baryum. On le prépare, soit en calcinant du prussianure de fer et de baryum dans une cornue; soit en saturant l'acide cyanhydrique par la baryte. Ce sel est peu soluble dans l'eau ; il réagit à la manière des alcalis, et la dissolution se couvre d'une pellicule de carbonate de baryte résultant de la décomposition qu'il éprouve par l'acide carbonique de l'air.

Cyanure de sodium. On le prépare de la même manière que le cyanure de potassium, dont il partage les propriétés. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et très difficile à obtenir en cristaux réguliers, parce que la liqueur évaporée se prend ordinairement en masse.

Cyanure de manganèse. $Cy^2 Mn$. On l'obtient en précipitant un sel de protoxyde de manganèse par le cya-

nure de potassium. Le précipité est d'un jaune grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès de cyanure de potassium, et décomposable par les acides, avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Cyanure de zinc. $Cy^2 Zn$. Blanc et insoluble; séché et distillé, il donne un résidu noir de carbure de zinc.

4183. *Cyanure de fer.* $Cy^2 Fe$. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on verse de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré sur du bleu de Prusse, qui vient d'être précipité et qui a été bien lavé, et on conserve le mélange pendant quelques jours dans un flacon bien bouché.

On obtient une masse blanche, et la liqueur contient de l'acide cyanhydrique.

On obtient également du cyanure de fer, en chauffant doucement du prussiannre de fer ammoniacal, dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus de cyanhydrate d'ammoniaque. Le cyanure de fer reste dans la cornue sous forme d'une poudre gris-jaunâtre, un peu verdâtre quand l'air n'a pas été parfaitement exclu. Le cyanure de fer préparé par ce moyen, se conserve sans se transformer en bleu de Prusse.

Percyanure de fer. Jusqu'à présent, ce composé n'avait été obtenu qu'en dissolution. On l'obtenait en versant dans une dissolution de prussiate rouge de potasse une dissolution d'acide fluorique silicé, jusqu'à ce que tout le potassium fût précipité à l'état de fluosilicate de potasse. Le percyanure de fer reste sous forme d'un liquide brun-jaunâtre foncé, dont la saveur est astringente, et qui se concentre peu à peu, quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée, mais qui devient bleu par la dessiccation, et qui se transforme presque tout entier en bleu de Prusse. Le percyanure de fer ne peut donc être obtenu à l'état de pureté par ce moyen.

Suivant M. Posselt, on peut obtenir le percyanure de fer en combinaison avec l'eau par le procédé suivant : on porte à l'ébullition une dissolution d'acide sesquiprussianoferrhydrique $H^6 Cy^6, Fe^2 Cy^6$ (*cyanure ferrico-hydrique* de M. Berzélius). Il se dégage de l'acide cyanhydrique, et il se dépose une poudre légère d'un vert foncé et si fine qu'elle traverse facilement les filtres.

Ce composé ne s'altère pas par la dessiccation à une température de 200°; mais à une température un peu

supérieure, il perd du cyanogène et se change en bleu de Prusse.

Ce percyanure de fer a pour formule :

$$Fe^2 Cy^6 + 3H^2 O.$$

Le composé ainsi obtenu est sans doute une modification isomérique du percyanure de fer soluble obtenu par la méthode précédente.

Cyanure de fer salin. Ce nouveau cyanure a été découvert par M. Pelouze. Il a pour formule :

$$Cy^6 Fe^2 + Cy^2 Fe + 4H^2 O.$$

Il correspond à l'oxyde de fer magnétique.

Pour l'obtenir, on fait passer un excès de chlore dans une dissolution de prussiate jaune ou de prussiate rouge de potasse; la liqueur se colore en rouge vineux et acquiert une odeur pénétrante qui, indépendamment du chlore, révèle la présence du chlorure de cyanogène et de l'acide cyanhydrique.

La liqueur étant portée à l'ébullition, dépose une poudre verte qui contient le nouveau cyanure hydraté mêlé d'oxyde de fer en quantités variables; exposée à l'air, cette poudre verte bleuit, peu à peu, et se change en bleu de Prusse; à 180°, elle perd du cyanogène et devient d'un beau bleu pourpré.

Pour purifier le précipité obtenu par l'ébullition de la liqueur, on le fait bouillir avec dix fois son poids d'acide hydrochlorique concentré qui dissout l'oxyde de fer et détruit le bleu de Prusse.

Le résidu vert, lavé et desséché, constitue le nouveau cyanure hydraté. Ce cyanure est plus stable que le bleu de Prusse; l'acide chlorhydrique et le chlore ne l'attaquent qu'avec une difficulté extrême.

Cyanure de cuivre. $Cy^2 Cu^2$. Se forme quand on traite le chlorure de cuivre par l'acide hydrocyanique. Il est blanc et donne avec l'ammoniaque une dissolution incolore.

Bicyanure de cuivre. $Cy^2 Cu$. On l'obtient en versant de l'acide hydrocyanique sur de l'hydrate de cuivre. Le carbonate de cuivre est également décomposé par l'acide hydrocyanique. La combinaison est pulvérulente, d'un jaune intense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide hydrochlorique; elle est précipitée par l'eau de cette dissolution.

Le cyanure de cuivre se combine avec le cyanure de potassium et donne une dissolution éminemment propre à fournir sur le fer, à l'aide d'une action galvanique convenable, un dépôt de cuivre métallique brillant et solide.

Le nitrate de cuivre mêlé avec du cyanure d'ammonium, dégage du cyanogène, et forme un précipité d'un vert jaunâtre vif, qui ne change pas de couleur, quand on le sèche avec précaution, mais qui par l'ébullition, même dans l'eau, quelques instants après la précipitation, devient d'un jaune isabelle.

Cyanure de plomb. $Cy^2 Pb$. Il se précipite sous forme d'une poudre insoluble. Soumis à la distillation, il donne du gaz azote et laisse du carbure de plomb pyrophorique.

4184. *Cyanure de mercure*. $Cy^2 Hg$. Quand on verse de l'acide hydrocyanique sur du bioxyde de mercure, il se forme du bicyanure de mercure, et il se sépare du mercure à l'état métallique.

Si on emploie au contraire du bioxyde de mercure et de l'acide hydrocyanique, il y a dégagement de chaleur, production d'eau et formation de bicyanure de mercure pur. Ce corps est fréquemment employé par les chimistes comme source de cyanogène.

On le prépare en faisant bouillir deux parties de bleu de Prusse de bonne qualité, réduit en poudre fine, avec une partie d'oxyde rouge de mercure et huit parties d'eau, et on s'arrête, quand le mélange est d'un brun clair. On le filtre alors, et on évapore la liqueur jusqu'au point convenable à la cristallisation. Dans cette circonstance, le mercure et le fer échangent entre eux le cyanogène et l'oxygène; le fer s'oxyde aux dépens du bioxyde de mercure et lui cède le cyanogène. La liqueur filtrée, qui contient le cyanure de mercure, n'est pas entièrement exempte de fer. On est obligé de la faire digérer avec un peu d'oxyde de mercure, qui précipite l'oxyde de fer restant, mais en se dissolvant lui-même. On filtre ensuite la liqueur; on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, en agitant le liquide, jusqu'à ce qu'il commence à répandre l'odeur de l'acide hydrocyanique, et que cette odeur ne disparaisse plus par l'agitation; on filtre et on fait cristalliser.

M. Winkler mêle 15 parties de prussiate de potasse jaune, réduit en poudre, avec 13 parties d'acide sulfurique concentré et 100 parties d'eau; il distille ce mélange jus-

qu'à siccité, après avoir mis 30 parties d'eau dans le récipient. Il met à part une portion de l'acide hydrocyanique distillé; il mêle le reste avec 16 parties d'oxyde de mercure en poudre fine, et il remue jusqu'à ce que l'odeur de l'acide hydrocyanique ait entièrement disparu. Après décantation, on verse dans la liqueur la portion d'acide qui avait été conservée; de cette manière, l'oxycyanure qui a pu se former, se trouve entièrement détruit. Cette opération donne 12 parties de cyanure de mercure, et en traitant par l'eau le résidu qu'on trouve dans la cornue, on en retire encore 5 parties de bleu de Prusse pur.

On peut encore obtenir le cyanure de mercure d'une manière très simple, en dissolvant 2 parties de prussiate jaune de potasse dans 15 parties d'eau bouillante, et y ajoutant 3 parties de sulfate de deutoxyde de mercure sec; on fait bouillir et on filtre la liqueur bouillante; le cyanure de mercure cristallise par le refroidissement.

Dans cette réaction, les 2 atomes du cyanure de potassium, du prussiate jaune, en présence de 2 atomes de sulfate de mercure, se décomposent en cyanure de mercure et sulfate de potasse; le cyanure de fer demeure libre.

Le cyanure de mercure cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt transparents, tantôt opaques, et qui ne renferment point d'eau de cristallisation. Décomposé par une douce chaleur, il donne, quand il est bien sec, du cyanogène et du mercure. Il est peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout facilement dans l'eau, surtout quand elle est bouillante. Il a tout à fait la saveur qui caractérise les sels mercuriels; pris à l'intérieur, il produit les mêmes effets vénéneux.

Si on remplit une cloche, sur du mercure, de vapeur hydrocyanique qu'on a préalablement mêlée avec un autre gaz, pour éviter que l'action ne devienne trop violente, et si l'on introduit ensuite un peu d'oxyde de mercure dans la cloche, le mercure se convertit de suite en cyanure, et il se forme de l'eau qui ruisselle sur les parois de la cloche.

L'affinité du cyanogène pour le mercure est si forte, que l'oxyde de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium, et qu'il met en liberté de la potasse caustique. A l'exception de l'hydrogène sulfuré et des acides hydriodique et hydrochlorique, aucun acide ne décom-

pose le cyanure de mercure. L'acide nitrique le dissout sans le décomposer. Si on verse de l'acide sulfurique concentré sur ce corps, il se gonfle et se transforme en une masse semblable à de la colle d'amidon, qui répand une faible odeur d'acide hydrocyanique, et qui forme, quand on la chauffe, du sulfate de bioxyde de mercure; le cyanogène est décomposé aux dépens de l'acide, avec production d'ammoniaque, d'acide sulfureux et de gaz carbonique.

Le cyanure de mercure dissout, à la faveur de l'eau bouillante, une grande quantité d'oxyde de mercure, et se transforme ainsi en oxycyanure. Ce corps se dissout mieux dans l'eau que le cyanure, cristallise plus difficilement, et forme de petits cristaux aciculaires. Par la distillation, il donne de l'acide hydrocyanique, de l'eau, du cyanure d'ammonium et du gaz carbonique.

Suivant M. Kane, ce composé a pour formule $Cy^2 Hg + 3Hg O$. D'après M. Johnston, on peut obtenir une autre combinaison ayant pour formule $Cy^2 Hg + Hg O$. Cette combinaison se forme à froid et détonne par la chaleur; elle est beaucoup moins soluble que le cyanure de mercure.

4185. *Cyanure d'argent.* $Cy^2 Ag$. On l'obtient en versant de l'acide hydrocyanique dans une dissolution de nitrate d'argent. Le cyanure d'argent se précipite sous la forme d'une poudre blanche. Il est insoluble dans l'eau et ne se dissout même dans les acides nitrique et sulfurique qu'autant qu'ils sont concentrés et très chauds. L'acide hydrochlorique le décompose facilement, ainsi que l'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates. Les alcalis ne le décomposent pas; mais il se dissout facilement dans l'ammoniaque. Il est décomposé par une chaleur rouge, et donne, quand il a été bien séché, de l'argent et du cyanogène; mais, lorsqu'il contient de l'eau, il dégage de l'acide hydrocyanique et du cyanogène, et laisse de l'argent mêlé de charbon. D'après M. Thaulow, le résidu de la calcination du cyanure d'argent sec est du paracyanure d'argent.

Quand on verse de l'acide hydrocyanique sur de l'oxyde d'argent, il se forme, tout à coup, du cyanure d'argent et de l'eau; la production de chaleur est telle que la masse rougit et que l'acide hydrocyanique en excès s'enflamme.

Le cyanure d'argent, traité par les cyanures alcalins, forme avec eux des dissolutions incolores, inodores, et d'une saveur très désagréable. Elles ne sont précipitées ni

par les chlorures solubles, ni par les alcalis caustiques; mais les acides qui décomposent le prussiate jaune, les précipitent. Elles sont insolubles dans l'alcool, qui les précipite de leur dissolution dans l'eau. L'acide carbonique de l'air ne les altère pas. Le cyanure d'argent et de potassium donne des cristaux plumeux, incolores et transparents. Ces cristaux ont pour formule $Cy^2 Ag + Cy^2 K$. Si on mêle les dissolutions de ce sel avec des dissolutions neutres de sels métalliques, le cyanure d'argent se précipite en combinaison avec le cyanure du métal ajouté. Ainsi, avec l'acétate de plomb, le précipité obtenu a pour formule $Cy^2 Ag + Cy^2 Pb$.

Dans ces derniers temps, cette dissolution est devenue entre les mains de MM. de Ruolz et Elkington, la base d'un art tout nouveau. Elle sert à déposer galvaniquement de l'argent sur tous les métaux que le commerce désire argenter.

Cyanure de palladium. Le palladium est précipité par le cyanure de mercure de ses dissolutions neutres, ce qui fournit un moyen certain de le séparer des autres corps. On obtient même du cyanure de palladium en faisant bouillir l'oxyde de palladium avec le cyanure de mercure. Néanmoins, si l'on opère sur une dissolution de palladium, qui ne contienne pas beaucoup de ce métal, la liqueur ne se trouble qu'avec lenteur, et donne un précipité clair, qui devient grisâtre après la dessiccation. Chauffé jusqu'au rouge, le cyanure de palladium est décomposé, et laisse un résidu de palladium.

Quand la dissolution du sel de palladium est acide, on n'obtient aucun précipité. Quand elle contient du cuivre, le précipité desséché est verdâtre, et il n'est pas possible de débarrasser le palladium du cuivre.

On obtient, en versant une dissolution de cyanure de mercure sur du chlorure palladico-potassique en poudre très fine, et remuant le mélange, un autre cyanure de palladium rouge pâle. Mais celui-ci se décompose bientôt, et devient d'un blanc pur, tandis que la liqueur prend une odeur d'acide hydrocyanique.

Cyanures d'or. On obtient du cyanure d'or en précipitant le chlorure d'or par le cyanure de potassium. Le cyanure d'or obtenu se dissout dans les dissolutions des cyanures alcalins, et forme avec eux des cyanures doubles

qui ont été mis à profit par MM. de Ruolz et Elkington pour la dorure galvanique.

Les combinaisons de l'or avec le cyanogène, et celles des cyanures d'or avec les cyanures alcalins, ont été récemment étudiées par M. Himly, qui a publié des recherches intéressantes sur ce sujet.

Protocyanure d'or. $Cy^2 Au^2$. On l'obtient en traitant une dissolution de cyanure double d'or et de potassium $K Cy^2 + Au^2 Cy^2$, dont nous décrivons plus bas la préparation, par l'acide chlorhydrique ; on évapore au bain-marie : bientôt il se dépose des grains cristallins d'un beau jaune. On pousse l'évaporation jusqu'à siccité; il se dégage alors de l'acide cyanhydrique, et il reste un mélange de protocyanure d'or et de chlorure de potassium; ce mélange, épuisé par l'eau, fournit le protocyanure d'or pur. Ce composé est une poudre jaune cristalline, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide chlorhydrique ne l'attaque pas ; la potasse ne l'altère pas à froid; l'hydrosulfate d'ammoniaque le dissout.

La combinaison double de protocyanure d'or et de cyanure de potassium a été obtenue par M. Himly, en traitant l'or fulminant par une dissolution de cyanure de potassium chaude. Pour 7 parties d'or dissoutes dans l'eau régale, pour la préparation de l'or fulminant employé, il faut 6 parties de cyanure de potassium. L'or fulminant fournit alors une dissolution incolore, en dégageant de l'ammoniaque. La combinaison double cristallise par le refroidissement; on la purifie par de nouvelles cristallisations. La formule de ce composé est

$$Cy^2 Au^2 + Cy^2 K.$$

Sesquicyanure d'or. On l'obtient en traitant le cyanure double d'or et d'argent par l'acide chlorhydrique étendu et non en excès; le cyanure d'argent est transformé en chlorure. On évapore dans le vide sur de la chaux vive; le résidu, traité par l'alcool aqueux, donne une liqueur qui, filtrée, abandonne par l'évaporation du percyanure d'or à l'état de cristaux tabulaires incolores, et contenant 16,2 pour 100 d'eau. Ces cristaux ont pour formule :

$$Cy^6 Au^2 + 6H^2 O.$$

Ils éprouvent la fusion aqueuse à 50°.

La combinaison du percyanure d'or avec le cyanure de potassium s'obtient en versant, goutte à goutte, une dissolution concentrée de perchlorure d'or dans une dissolution concentrée et chaude de cyanure de potassium. Si les proportions sont convenables, la liqueur se décolore, et on obtient par le refroidissement de grandes tables blanches que l'on purifie par cristallisation.

Ces cristaux contiennent de l'eau et s'effleurissent dans le vide sec, ils ont pour formule :

$$2(K\,Cy^2 + Au^2\,Cy^6) + 3H^2O.$$

La combinaison de percyanure d'or et de cyanure d'argent s'obtient, quand on a précipité la dissolution du cyanure double d'or et de potassium précédent par le nitrate d'argent neutre. Le précipité est jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique. Son analyse n'a pas été faite.

Cyanure de platine. Le cyanure simple de platine, au contact du cyanure de potassium, ne paraît pas donner naissance à un cyanure double analogue aux composés précédents. Il est probable qu'il se forme dans ce cas une combinaison analogue au prussiate jaune de potasse, laquelle renfermerait du platine au lieu de fer.

4186. Les cyanures simples jouissent de la propriété de former des combinaisons variées et nombreuses avec les chlorures, les brômures et les iodures métalliques. Ils s'unissent également bien aux hydrobrômates des alcalis organiques; enfin, ils contractent des combinaisons analogues avec les sels formés par les oxacides proprement dits. Une étude approfondie de ces composés, sous le double rapport des formules et des formes cristallographiques, aurait pour résultat de mettre en évidence des rapports essentiels à constater entre les combinaisons binaires et les sels, et fournirait des arguments précieux à la discussion relative à la théorie des sels qui préoccupe les chimistes à si juste titre, et qui laisse leur opinion en suspens entre la théorie de Lavoisier et celle de Davy. On trouve dans ces composés divers moyens d'éprouver si un chlorure peut, ou non, être remplacé par un sel proprement dit.

Cyano-bromure de mercure et de potassium. Si, dans une dissolution de cyanure de mercure, on verse du brômure de potassium, lui-même en dissolution, il s'y forme, à

l'instant, une foule de petits cristaux en paillettes blanches.

Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid; il contient 8,74 pour 100 d'eau de cristallisation; sa saveur est mercurielle.

Dissous dans l'eau, et traité par les sels formés par les alcalis organiques, il donne des précipités, qui contiennent un hydrobrômate de ces mêmes alcalis et du cyanure de mercure.

L'hydrosulfate de potasse et les protosels de mercure le décomposent en sulfure et en brômure de ce métal.

L'acide nitrique, étendu d'eau, le transforme en nitrate de potasse, bibromure de mercure, et en acide hydrocyanique qui se dégage.

Soumis à l'action du feu, il se décompose en exhalant différents gaz, parmi lesquels on distingue le cyanogène; il reste du brômure et du cyanure de potassium. Il est représenté par la formule

$$Hg\,Cy^2 + K\,Br^2.$$

Cyano-brômure de mercure et de sodium. On l'obtient en faisant dissoudre dans l'eau un atome de cyanure de mercure et un atome de brômure de sodium. Ce sel cristallise en longues aiguilles lamelleuses d'un blanc d'argent très éclatant. Il est inaltérable à l'air humide; exposé pendant quelques jours à l'air sec, il finit par perdre un peu de son éclat en abandonnant de son eau de cristallisation; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est décomposé par les acides. Il précipite les sels formés par les alcalis organiques. Sa composition est exprimée par la formule

$$Hg\,Cy^2 + Na\,Br^2 + 3H^2O$$

Cyano-brômure de mercure et de baryum. Ce sel s'obtient sous forme de paillettes minces, carrées, très brillantes; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid; exposé pendant quelques jours à l'air sec, il y perd un peu de son éclat; si on le soumet à l'action d'une chaleur voisine de celle à laquelle il se décompose, il abandonne 11,80 d'eau de cristallisation pour 100; sa dissolution précipite par les sulfates, les hydrosulfates et les carbonates alcalins.

Sa composition à l'état d'hydrate est exprimée par

$$Hg\,Cy^2 + Ba\,Br^2 + 6\,H^2O$$

Cyano-brômure de mercure et de strontium. Il cristallise en lames rhomboïdales incolores; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il s'effleurit à l'air sans perdre sa forme cristalline; soumis à une température voisine de celle à laquelle il se décompose, il abandonne toute son eau de cristallisation; dissous dans l'eau, il précipite par les carbonates alcalins, et laisse dégager de l'acide hydrocyanique sous l'influence des acides. Il est composé de

$$Hg\ Cy^2 + Sr\ Br^2 + 6\ H^2O.$$

Le cyanure de mercure forme également des sels doubles avec les brômures de calcium, de magnésium, et les hydrobrômates d'ammoniaque, de quinine et de cinchonine.

De tous ces sels, celui de cinchonine est le seul qui ait été examiné. Il est incristallisable, inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa saveur rappelle celle des sels de mercure et des sels de cinchonine; soumis à une température un peu supérieure à 100°, il fond en une masse jaunâtre ayant l'aspect d'un vernis transparent; mais si l'on élève la température, il se boursouffle, et se décompose en dégageant d'abondantes vapeurs empyreumatiques.

Cyanure de mercure et iodure de potassium. En mêlant des dissolutions saturées de ces deux corps, on obtient tout à coup, un composé peu soluble dans l'eau, qui se précipite en paillettes brillantes, d'un éclat semblable à celui de l'argent poli. Ce corps se dissout dans 16 parties d'eau froide, et dans 96 parties d'alcool froid. Les acides, même étendus, en précipitent l'iodure de mercure et en dégagent de l'acide hydrocyanique.

Cyanure de mercure et chrômate de potasse. Ces deux corps se combinent, par le simple mélange, pour donner naissance à des cristaux lamelleux, jaunes, inaltérables à l'air, et très solubles dans l'eau. Chauffés, ils prennent feu et brûlent. Les acides forts en dégagent de l'acide hydrocyanique. Ce produit n'est pas décomposé par les alcalis.

Cyanure de mercure et formiate de potasse. On obtient une combinaison de ces deux corps, en dissolvant dans l'eau deux parties de formiate de potasse, et trois parties de cyanure de mercure. En évaporant la dissolution à une douce chaleur, le composé se dépose en paillettes d'un éclat

vitreux. Il est très soluble dans l'eau, et facile à réduire en poudre.

SÉRIE DU FULMINOGÈNE.

4187. Nous désignerons sous le nom de fulminogène un radical hypothétique dont la molécule renfermerait les mêmes éléments que le cyanogène, mais deux fois plus condensés. Les combinaisons de cette série, qui offre encore de nombreuses lacunes, lorsqu'on la compare à celle du cyanogène, sont bibasiques.

Acide fulminique.

Cet acide ne peut pas être obtenu à l'état libre; on ne connaît que ses combinaisons avec les bases; à cet état, il est représenté par la formule

$$C^8\,Az^4\,O^2 = 2\,Cy^2\,O^2.$$

Dans un mémoire important sur la constitution des acides organiques, M. Liebig a proposé d'envisager l'acide fulminique comme un acide bibasique, de sorte que les fulminates se trouvent représentés par la formule générale

$$Cy^4\,O^2,\ 2\,M\,O.$$

Les fulminates renferment, tantôt 2 atomes de base fixe et ils sont alors neutres au papier, tantôt 1 atome de base fixe et un atome d'eau; dans ce dernier cas, ils possèdent une réaction acide. Il y a des fulminates qui contiennent deux bases différentes, saturant 1 atome d'acide fulminique réel $Cy^4\,O^2$; tel est le fulminate de cuivre et d'argent.

La préparation des principaux fulminates et leurs propriétés ont déja été décrites. Nous nous bornerons à inscrire ici leurs formules.

Fulminate d'argent............	$Cy^4\,O^2,\ 2\,Ag\,O$
Fulminate de mercure........	$Cy^4\,O^2,\ 2\,Hg^2\,O$
Fulminate de cuivre...........	$Cy^4\,O^2,\ 2\,Cu\,O$
Fulminate de zinc.............	$Cy^4\,O^2,\ 2\,Zn\,O.$
Fulminate de baryte et de zinc..	$Cy^4\,O^2,\ Zn\,O,\ Ba\,O$
Fulminate acide de zinc.......	$Cy^4\,O^2,\ Zn\,O,\ H^2\,O$
Fulminate de cuivre et d'argent.	$Cy^4\,O^2,\ Cu\,O,\ Zn\,O$

4188. Nous placerons ici quelques composés qui, par leur formule, paraissent rentrer dans la série du fulminogène,

bien que ces corps ne possèdent pas les propriétés fulminantes que l'on retrouve dans les sels précédents.

Acide platinofulminique.

Nous désignerons, sous ce nom, l'acide découvert par M. Dœbereiner et que M. Liebig appelle acide platinocyanhydrique, en admettant l'existence d'un radical particulier à une nouvelle série, le platino-cyanogène $C^8\ Az^4\ Pt$.

L'acide platinofulminique se présente sous la forme de cristaux qui se déposent à l'état de masse confuse; ils présentent un reflet métallique cuivré; ils sont déliquescents à l'air humide, solubles dans l'alcool. Leur dissolution rougit fortement le tournesol.

La plus belle cristallisation s'obtient en opérant sur la dissolution alcoolique; cette dissolution concentrée dépose en effet des aiguilles jaune-d'or qui ne s'altèrent pas à l'air, et qui peuvent supporter une température de 100° sans se décomposer. Chauffées à une température plus élevée, elles se décomposent en produisant du cyanure de platine et de l'acide cyanhydrique.

Cet acide forme avec les oxydes métalliques les platinofulminures.

On obtient l'acide platinofulminique en décomposant, par l'acide sulfhydrique, le platinofulminure de mercure en suspension dans l'eau. On filtre pour séparer le sulfure de mercure formé; la liqueur évaporée fournit les cristaux d'acide platinofulminique.

L'acide platinofulminique a pour formule

$$Cy^4 \begin{cases} Pt \\ H^2 \end{cases}$$

Il est par conséquent analogue à l'acide ferrocyanhydrique

$$Cy^6 \begin{cases} Fe \\ 2H^2 \end{cases}$$

ou prussianure de fer et d'hydrogène de la série du prussianogène.

Platinofulminure de potassium.

M. Gmelin obtient ce composé en portant à la température du rouge naissant parties égales d'éponge de platine et de prussiate jaune de potasse préalablement desséché. En

traitant par l'eau la masse calcinée, on obtient en dissolution un mélange de platinofulminure et de prussiate jaune non décomposé; celui-ci cristallise le premier par l'évaporation; les eaux-mères fournissent le platinofulminure qui, pour être pur, exige une nouvelle cristallisation.

Les cristaux se présentent sous la forme de prismes allongés, terminés par un pointement à quatre faces d'une couleur jaune par transmission, et blancs par réflexion. Ils s'effleurissent à l'air en devenant opaques et en prenant une couleur rose. En chauffant ces cristaux effleuris à une température assez élevée, ils perdent 12,5 pour 100 d'eau et deviennent blancs. Chauffés davantage, ils se colorent et fondent en se décomposant.

Le platinofulminure de potassium est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid; la dissolution précipite presque tous les sels métalliques, mais ne trouble pas l'azotate de plomb.

Platinofulminure de mercure.

Ce composé s'obtient en versant du nitrate de protoxyde de mercure dans une dissolution de platinofulminure de potassium. Le précipité que l'on obtient d'abord est bleu de cobalt; mais en le traitant par l'eau bouillante, il devient blanc, et l'eau se charge d'azotate de protoxyde de mercure à l'état de pureté. Chauffée, cette combinaison dégage du cyanogène et du mercure, et il reste, suivant M. Dœbereiner, du cyanure de platine pur.

On voit que, dans la classe de combinaisons que nous venons de passer en revue, le platine entre comme élément constant; c'est par ce motif que M. Liebig a admis le radical platinocyanogène $Pt Cy^4$, comme figurant dans leur constitution; nous avons préféré ne pas multiplier les radicaux hypothétiques. Les composés en question pourraient encore être formulés d'une troisième manière : il suffirait d'admettre que l'acide platinofulminique est un composé de cyanure de platine et d'acide cyanhydrique $Pt Cy^2 + Cy^2 H^2$, analogue aux chlorhydrates de chlorure de quelques métaux de la dernière section.

Les platinofulminures seraient analogues aux chlorures doubles contenant du platine, tel que le composé $Pt Cl^2 +$

$K\,Cl^2$. On pourra admettre à volonté l'une ou l'autre manière de formuler.

SÉRIE DU PRUSSIANOGÈNE.

4189. Ainsi que nous l'avons annoncé, le prussianogène est le radical hypothétique auquel nous faisons jouer, dans les prussiates et dans l'acide cyanurique, le même rôle que le cyanogène joue dans les cyanures simples et dans l'acide cyanique.

Le prussianogène est représenté par Cy^6 : c'est la molécule du cyanogène triplée. M. Graham, auquel on doit ce nouveau point de vue, donne à ce radical hypothétique le nom de *prussine*.

Chlorure de prussianogène.

Sérullas, *Annales de chimie et physique*, t. 38, p. 370.
Bineau, id. t. 68, p. 416, et t. 70, p. 251.
Persoz,

4190. Nous désignerons sous ce nom le chlorure de cyanogène solide découvert par Sérullas, et dont il avait donné une très bonne analyse dans un mémoire resté inédit. Ce composé est en effet isomérique avec le chlorure de cyanogène gazeux de M. Gay-Lussac; mais les éléments y sont trois fois plus condensés que dans le chlorure gazeux.

La densité de vapeur du chlorure de prussianogène, déterminée par M. Bineau, est égale à 6,55. La formule $Cy^6\,Cl^6$ représente donc 4 volumes de vapeur.

Ce corps cristallise en aiguilles d'une blancheur parfaite et d'une densité de 1,32 à l'état solide. Il fond à 140, et entre en ébullition à 190°. Son odeur rappelle celle des souris. Lorsqu'on respire sa vapeur, elle excite le larmoiement. Sa saveur est piquante. Cette substance est vénéneuse; en dissolution dans l'alcool et à la dose de 5 centigrammes, elle peut donner la mort à un lapin.

L'eau l'attaque à peine, mais si le contact est prolongé, la dissolution s'opère; dans ce cas, il y a décomposition et formation d'acide cyanurique, $Cy^6\,O^3$, $3H^2\,O$, et d'acide chlorhydrique.

L'alcool et l'éther dissolvent le chlorure de prussianogène sans l'altérer.

Au contact d'une lessive de potasse, il se change en chlorure de potassium et cyanurate de potasse.

Le chlorure de prussianogène s'unit à l'ammoniaque gazeuse; il forme un composé représenté par la formule :

$$Cy^6 Cl^6 + 3Az^2 H^6.$$

Ce composé, chauffé à la lampe à alcool, se détruit, donne de l'acide chlorhydrique, du sel ammoniac, une matière blanche fusible, qui se décompose bientôt elle-même, en dégageant de l'ammoniaque. Le résidu obtenu est jaune, et possède les caractères du *mellon*.

Sérullas a obtenu le chlorure de prussianogène, en versant dans un flacon de chlore de l'acide cyanhydrique. La dose employée était de $0^g,082$ par litre de chlore. Le gaz se décolore, au fur et à mesure que l'acide se vaporise, et il se condense un liquide qui s'épaissit, peu à peu, et qui finit par se transformer complètement en une matière blanche cristalline. Néanmoins, il reste toujours, même après un contact prolongé du chlore, un peu du liquide qui commence par se former. Ce liquide est probablement une nouvelle isomérie du chlorure de cyanogène. Il serait intéressant d'examiner ce produit de plus près.

Pour le purifier, on lave rapidement les croûtes cristallines avec de l'eau. On les distille dans une cornue, et le sublimé est séché entre des doubles de papier joseph.

On peut obtenir ce même composé avec plus de facilité, en soumettant le sulfocyanure de potassium à un courant de chlore sec, et s'aidant d'une douce chaleur. Le chlorure se sublime à la fin de l'opération.

Ainsi que nous avons eu occasion de le dire, le chlorure de prussianogène peut être obtenu en vertu d'une modification spontanée du chlorure de cyanogène liquéfié dans des tubes fermés, ainsi que M. Persoz l'a observé.

Acide prussianique ou cyanurique.

SCHÉELE, *Mémoires.*

WILLIAMS HENRY.

CHEVALLIER ET LASSAIGNE, *An. de ch. et de ph.* t. 13, p. 155.

SÉRULLAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 38, p. 379.

WOEHLER ET LIEBIG, *Annales de chimie et de physique*, t. 43.

KNAPP, *Annales de chimie et de physique*, t. 64, p. 237.
LIEBIG, *Annales de chimie et de physique*, t. 68, p. 5.

4191. L'acide cyanurique a été découvert par Schéele dans les produits de la distillation de l'acide urique. C'est à cette circonstance de sa préparation qu'il doit le nom d'acide pyro-urique, sous lequel il a d'abord été étudié par plusieurs chimistes.

Le nom d'acide cyanurique, aujourd'hui adopté, lui a été donné par MM. Wœhler et Liebig, pour rappeler à la fois, l'identité de sa composition avec l'acide cyanique hydraté et sa présence dans les produits de la distillation de l'urée. Nous proposons de substituer à ce nom celui d'acide prussianique.

La composition de l'acide cyanurique est représentée par la formule

$$C^{12}\,Az^6\,O^3,\,3\,H^2\,O = Cy^6\,O^3,\,3\,H^2\,O.$$

Cette formule donne :

6 atomes de cyanogène............	989,7
3 at. d'oxygène..................	300,0
3 at. d'eau......................	337,4
1 at. d'acide cyanurique hydraté....	1627,1

L'acide cristallisé dans l'eau contient en outre 4 atomes d'eau de cristallisation.

L'acide cyanurique est donc isomérique avec l'acide cyanique hydraté ; mais sa molécule est trois fois plus condensée : tandis que l'acide cyanique est monobasique, l'acide cyanurique est tribasique et les cyanurates sont composés d'après la formule générale

$$Cy^6\,O^3,\,3\,M\,O.$$

L'acide cyanurique peut se former dans un grand nombre de circonstances. Ainsi, il se produit par la décomposition du chlorure de cyanogène $Cy^6\,Cl^6$ au contact de l'eau, comme on l'a vu. Il se forme encore, lorsqu'on décompose les cyanates, par les acides étendus. Il prend naissance dans la distillation de l'acide urique ou de l'urée ; enfin, par l'action des acides et des bases sur le mélam, l'ammélide, la mélamine et l'amméline.

L'acide cyanurique se présente sous la forme d'un corps

solide, blanc, dépourvu de saveur et d'odeur; il est faiblement acide au papier. Il se dissout dans l'eau froide; mais l'eau bouillante le dissout beaucoup mieux. Par le refroidissement, il se sépare en prismes rhomboïdaux obliques, qui contiennent 21,5 pour 100 d'eau de cristallisation. Ces cristaux s'effleurissent à l'air. Pour l'obtenir en cristaux privés d'eau de cristallisation, il faut le dissoudre dans l'acide azotique ou chlorhydrique; il se sépare alors par le refroidissement. Si on le faisait bouillir pendant quelque temps avec ces acides, il serait décomposé en acide carbonique et ammoniaque.

Dans les laboratoires, on peut recourir avec avantage aux procédés suivants pour préparer l'acide cyanurique: 1° A la distillation sèche de l'urée; 2° A la réaction de l'acide nitrique sur le produit de la calcination du sulfocyanure d'ammonium. Ce produit, que M. Liebig a désigné sous le nom de mélam, ne serait autre chose, suivant M. Gerhardt, qu'un mélange de mellon et de mélamine.

Lorsqu'on chauffe de l'urée dans une cornue de verre, on la voit entrer en fusion à 120° environ; à une température de très peu supérieure à celle-ci, la décomposition commence avec bouillonnement, et le col de la cornue se tapisse d'une croûte blanche cristalline, qui consiste principalement en carbonate d'ammoniaque.

On obtient dans la cornue, comme résidu de cette opération, une substance pulvérulente d'un blanc jaunâtre, qui est l'acide cyanurique brut.

Dans les produits distillés, on trouve de l'urée provenant de la métamorphose connue des éléments de l'acide cyanique et de l'ammoniaque, et de plus de l'acide cyanurique insoluble ou cyamélide, qui provient de la transformation isomérique de l'acide cyanique hydraté, produit pendant la distillation.

Le passage de l'acide cyanurique à l'état d'urée, s'exécute en vertu d'un jeu de formule très simple; en effet, l'acide cyanurique est isomérique avec l'acide cyanique hydraté; en outre, l'urée renferme les élémens de 1 atome de cyanate d'ammoniaque, et de 1 atome d'eau. Par conséquent, l'urée, en perdant de l'ammoniaque, peut fournir les éléments de l'acide cyanurique.

On s'expliquera la nature des produits distillés, en remarquant que l'acide cyanurique lui-même peut dégager

de l'acide cyanique et de l'ammoniaque par la chaleur. Comme le cyanate d'ammoniaque qui se forme, est converti par la chaleur en urée, on voit que l'urée peut se trouver parmi les produits de la distillation, bien que cette substance ne soit pas volatile sans décomposition.

Pour purifier l'acide cyanurique, obtenu comme résidu dans la panse de la cornue, on le dissout dans l'acide sulfurique concentré, et on ajoute, goutte à goutte, de l'acide nitrique jusqu'à décoloration complète; cela fait, on étend la liqueur d'un volume d'eau égal au sien, et on l'abandonne au refroidissement. Il se dépose bientôt des cristaux d'acide cyanurique pur.

Pour préparer l'acide cyanurique au moyen du mélam de M. Liebig, on prend ce produit desséché et on le traite par l'acide sulfurique concentré, en favorisant l'action par une chaleur modérée; on transforme ainsi le mélame en ammélide.

L'ammélide, ainsi formée, peut fournir l'acide cyanurique. Pour cela, on ajoute de l'eau à la liqueur sulfurique provenant du traitement du mélame, et on maintient cette liqueur, pendant longtemps, à une température voisine de l'ébullition. On reconnait que la transformation est complète, lorsque la liqueur saturée par l'ammoniaque, ne fournit plus de précipité.

En se changeant en acide cyanurique, l'ammélide fixe de l'eau et perd de l'hydrogène et de l'azote, sous forme d'ammoniaque.

Prussianates.

4192. M. Liebig a démontré que l'acide cyanurique devait être envisagé comme un acide tribasique. Les cyanurates ou prussianates forment trois classes de sels.

Les trois formules générales suivantes correspondent à ces trois classes :

$$Cy^6\,O^3 + \begin{cases} M\,O. \\ 2\,H^2O. \end{cases}$$

$$Cy^6\,O^3 + \begin{cases} 2\,M\,O. \\ H^2\,O. \end{cases}$$

$$Cy^6\,O^3 + 3\,M\,O.$$

Prussianates de potasse. L'acide cyanurique forme avec la potasse deux sels différents.

Le premier contient un seul atome de potasse pour 1 atome d'acide réel et 2 atomes d'eau ; c'est à dire :

$$Cy^6\,O^3 \begin{cases} K\,O \\ 2\,H^2O. \end{cases}$$

C'est le cyanurate, communément nommé cyanurate acide de potasse.

On obtient ce sel en faisant dissoudre, jusqu'à saturation, de l'acide cyanurique dans l'eau bouillante, et en ajoutant à la liqueur une quantité de potasse insuffisante pour la neutralisation. Dans ce cas, la potasse n'élimine qu'un seul atome d'eau, et il se forme un précipité cristallin, possédant la composition représentée par la formule ci-dessus. Le sel se présente sous la forme de cristaux cubiques, incolores et qui sont peu solubles dans l'eau. Leur dissolution rougit le tournesol.

La seconde combinaison d'acide cyanurique et de potasse, est représentée par la formule :

$$Cy^6\,O^3 \begin{cases} 2\,K\,O \\ H^2\,O. \end{cases}$$

On l'obtient en vertu d'une réaction très curieuse. Lorsqu'on décompose, en effet, avec précaution le cyanate de potasse par l'acide acétique ou par l'acide nitrique, en ajoutant l'acide par petites portions à la dissolution concentrée de cyanate de potasse, l'acide cyanique qui est mis à nu, s'unissant au cyanate de potasse non décomposé, triple sa propre molécule et constitue non plus du cyanate mais du cyanurate de potasse.

Le nouveau sel se précipite à l'état de bouillie épaisse. On dissout ce précipité dans la potasse caustique, puis on ajoute de l'alcool à la liqueur. Le précipité qui prend naissance est le cyanurate de potasse, à deux atomes de potasse et un atome d'eau. On peut l'obtenir cristallisé, sous forme d'aiguilles blanches. La dissolution de ce sel est alcaline au papier. Lorsqu'on l'évapore, il se sépare de la potasse, et il se forme le cyanurate de potasse à un atome de base fixe.

Le cyanurate de potasse à deux atomes de cette base, étant soumis à l'action de la chaleur, fournit de l'acide cyanique, qui passe à la distillation et se transforme presque aussitôt en acide cyanurique insoluble.

Prussianates d'argent. L'un des sels d'argent formé par

l'acide cyanurique, possède la composition assignée par la formule :

$$Cy^6O^3 \begin{cases} H^2O. \\ 2\,AgO. \end{cases}$$

On obtient ce sel en versant du nitrate d'argent dans une dissolution de cyanurate de potasse. Il se forme ainsi un précipité blanc qui est le cyanurate à deux atomes d'oxyde d'argent et un atome d'eau.

Le cyanurate d'argent possédant la formule :

$$Cy^6O^3,\ 3AgO$$

s'obtient en traitant une dissolution de cyanurate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque, par le nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc, que l'on fait bouillir dans la dissolution alcaline pendant un quart d'heure. On obtient ainsi un sel à composition constante et ne renfermant pas d'eau dans sa constitution. Si l'on traitait par le nitrate d'argent, l'acide cyanurique, exactement neutralisé par l'ammoniaque, on n'obtiendrait pas un précipité à composition constante.

Le cyanurate d'argent, obtenu avec les précautions que nous venons d'indiquer, est blanc, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides étendus; il noircit à la lumière; il peut supporter une température de 300°, sans se décomposer. Chauffé, il ne donne pas d'acide cyanique, mais de l'acide carbonique et de l'azote. Le résidu constitue un sous-cyanure d'argent Ag^2Cy^2.

Ether prussianique. Ce composé, dont la découverte est due à MM. Wœhler et Liebig, est un éther acide possédant la formule :

$$2Cy^6O^3,\ 3C^8H^{10}O + 6H^2O.$$

On obtient ce corps, en faisant passer l'acide cyanique en vapeur dans un mélange d'alcool et d'éther, jusqu'à refus. Au bout de quelque temps de repos, la liqueur dépose une matière cristalline; cette matière est mélangée de cyamélide; en traitant par l'alcool bouillant et faisant cristalliser, on obtient la combinaison éthérée pure. Les cristaux se présentent sous la forme de prismes aiguillés incolores; ils sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau et l'alcool bouillants; l'éther ne les dissout pas. Cette matière est fusible et volatile; à la distillation sèche,

elle donne de l'eau, de l'alcool, et les produits de décomposition de l'acide cyanurique. Les alcalis la décomposent en cyanate, cyanurate de potasse et alcool.

Acide cyanilique.

LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 40.

4193. Sous ce nom, M. Liebig désigne l'acide qui se forme lorsqu'on fait bouillir le mellon avec l'acide nitrique. La liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux incolores et transparents, sous forme d'octaèdres à base carrée.

L'analyse de cet acide conduit exactement aux mêmes nombres qui résulteraient de l'analyse de l'acide cyanurique lui-même ; l'acide cyanilique contient la même quantité d'eau de cristallisation que l'acide cyanurique. Lorsqu'on sature l'acide cyanilique par la potasse et qu'on précipite la dissolution par du nitrate d'argent, on obtient un sel insoluble qui possède les caractères et la composition du cyanurate d'argent. Les cyanilates alcalins fournissent à la distillation de l'acide cyanique, comme le feraient les cyanurates correspondants. L'acide cyanilique libre se comporte d'ailleurs exactement à la distillation comme l'acide cyanurique.

L'acide cyanilique est-il réellement un acide distinct de l'acide cyanurique ? C'est une question que M. Liebig laisse indécise. Comme la description donnée par M. Liebig ne signale d'autre différence entre ces deux acides que celle de la solubilité et de la forme, il faut pour le moment voir dans l'acide cyanilique une simple modification par dimorphisme de l'acide cyanurique. Il est facile, d'ailleurs, de transformer les cristaux d'acide cyanilique en acide cyanurique ; il suffit de les dissoudre dans l'acide sulfurique concentré ; en ajoutant de l'eau, on obtient un précipité qui, dissous de nouveau dans l'eau, peut être obtenu en cristaux identiques en tous points à ceux de l'acide cyanurique.

La réaction qui donne l'acide cyanilique ou cyanurique en partant du mellon est curieuse.

En effet, elle résulte de l'action de 6 atomes d'eau sur 1 atome de mellon, sous l'influence de l'acide nitrique.

Voici l'équation de cette réaction :

$$C^{12} Az^8 + 6 H^2 O = C^{12} Az^6 O^3 \left\{ \begin{array}{l} 2 H^2 O. \\ Az^2 H^8 O. \end{array} \right.$$

Mellon. Eau. Cyanilate d'ammoniaque.

Cyamélide.

WOEHLER et LIEBIG. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 46, p. 49.

4164. Cette substance, appelée aussi *acide cyanurique insoluble* ou *acide paracyanurique*, a été découverte par MM. Wœhler et Liebig. Elle s'obtient dans la distillation de l'acide cyanurique ; c'est la substance blanche, dure et opaque, qui se produit, au bout de peu de temps, lorsque l'acide cyanique qui a passé à la distillation est abandonné à lui-même.

Cette substance, qui ressemble à la porcelaine par son aspect, est insoluble dans l'eau, dans les acides étendus, dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique concentré agit sur la cyamélide, comme il le ferait sur l'acide cyanique lui-même ; à l'aide d'une douce chaleur, il se produit de l'ammoniaque, qui reste en combinaison avec l'acide sulfurique, et il se dégage de l'acide carbonique.

La cyamélide est soluble dans la potasse ; par l'évaporation, on extrait de la liqueur du cyanurate, du cyanate et du carbonate alcalin ; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque.

Soumise à la distillation sèche, la cyamélide fournit de l'acide cyanique hydraté, qui bientôt régénère la cyamélide.

On voit que l'ensemble des réactions de cette substance ne doit pas porter à la considérer comme un acide. Le nom de cyamélide, qui lui a été assigné récemment par M. Liebig, lui convient donc mieux que celui d'acide paracyanurique.

La cyamélide est formée des mêmes éléments que l'acide cyanique hydraté et dans les mêmes proportions ; quelle formule rationnelle faut-il lui attribuer ? C'est ce qu'il est difficile d'établir pour le moment d'une manière positive. M. Liebig propose la formule : $C^4 O^2, Az^2 H^2$.

Il est évident que l'acide cyanique se convertit en cyamélide par les mêmes causes qui donnent lieu à la conversion du choral ordinaire en choral insoluble. Il existe

même une analogie singulière dans les propriétés extérieures des deux composés ainsi modifiés.

Mélam.

Liebig. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 16.

4195. Lorsqu'on soumet à la distillation sèche soit du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, soit un mélange de sulfocyanure de potassium et de sel ammoniac, il se dégage un mélange d'ammoniaque, d'acide sulfhydrique et de sulfure de carbone et on trouve dans la cornue soit du mélam seul, soit un mélange de ce corps et de chlorure de potassium, dont on peut facilement le débarrasser par des lavages à l'eau pure.

Le mélam, qui d'après M. Liebig serait un composé particulier, se présente sous la forme d'une poudre grise amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Par une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de potasse, il se détruit complètement. Les acides sulfurique et nitrique concentrés le dissolvent. L'alcool, ajouté à ces dissolutions, détermine la séparation d'une substance que nous décrirons plus loin sous le nom d'*ammélide*. Si l'on maintient les matières en ébullition, pendant plusieurs heures, en ajoutant de l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, le mélam se transforme entièrement en acide cyanurique et ammoniaque. Par une ébullition soutenue avec les acides chlorhydrique et nitrique étendus, ou bien avec de la potasse caustique, le mélam se transforme en *amméline* et *mélamine*. Fondu avec de l'hydrate de potasse, il donne de l'ammoniaque et du cyanate de potasse. Enfin, la chaleur le décompose en mellon et ammoniaque. D'après M. Liebig, le mélam renferme :

C^{24}.......	900,0	30,42
H^{18}.......	112,5	3,88
Az^{22}......	1947,0	65,70
	2959,5	100,00

Suivant M. Liebig la formation du mélam au moyen du sulfocyanhydrate d'ammoniaque serait représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{8\,(C^4\,Az^2\,S^2,\,z^2\,H^8)}_{\text{Sulfocyanhydr. d'ammon.}} = 5Az^2\,H^6 + 8S + 4C^2\,S^2 + \underbrace{C^{24}\,H^{18}\,Az^{22}}_{\text{mélam.}}$$

La réaction s'explique absolument de la même manière, dans le cas où l'on fait usage d'un mélange de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium; seulement, le mélam est accompagné d'une certaine quantité de chlorure de potassium. Mais, d'après de nouvelles recherches de M. Gerhardt, le mélam ne serait qu'un simple mélange de mellon et de mélamine, et devrait être rayé de la liste des espèces chimiques.

Mélamine.

Liebig. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 46, p. 23.

4196. Cette substance s'obtient, par la réaction des alcalis et des acides étendus sur le mélam. Pour la préparer, on traite une partie de mélam par une partie d'hydrate de potasse dissous dans 20 parties d'eau, et on maintient le mélange en ébullition, jusqu'à ce que la liqueur, d'abord trouble, se soit complètement éclaircie. Par l'évaporation du liquide, il se dépose des lamelles brillantes qu'on purifie au moyen de plusieurs cristallisations.

A l'état de pureté, cette substance se présente sous la forme d'octaèdres rhomboïdaux, incolores et anhydres. Elle est peu soluble dans l'eau froide, se dissout mieux dans l'eau bouillante, mais néanmoins avec beaucoup de lenteur. L'alcool et l'éther ne la dissolvent point. Elle ne s'altère pas à l'air.

La dissolution aqueuse est légèrement amère, elle n'exerce aucune action sur les couleurs végétales.

Soumise à la distillation sèche, la mélamine se sublime presque entièrement sans décomposition; la portion décomposée donne du mellon et de l'ammoniaque.

La mélamine possède la composition suivante :

C^{12}.........	450	28,42
H^{12}.........	75	4,73
Az^{12}........	1062	66,92
	1587	100,00

Elle se décompose sous l'influence des alcalis ou des acides concentrés, et de la chaleur, en *amméline* et ammoniaque, et par suite en acide cyanurique et ammoniaque. La décomposition en amméline s'explique, d'après M. Gerhardt, de la manière suivante :

$$C^{12}H^{12}Az^{12} + 2H^2O = Az^2H^6 + C^{12}H^{10}Az^{10}O^2.$$

La mélamine, mise en présence des acides étendus, s'y combine, en donnant naissance à des sels cristallisables, qui tous présentent une réaction acide.

Les sels qu'elle forme avec les hydracides sont tous anhydres; ceux qui résultent de son union avec les oxacides contiennent un équivalent d'eau. La mélamine se comporte donc à la manière de l'ammoniaque.

Amméline.

4197. Nous avons vu précédemment que cette substance se forme en même temps que la mélamine dans la décomposition du mélam, par une dissolution étendue de potasse caustique. Lorsque la mélamine s'est déposée, on peut précipiter l'amméline, en saturant par l'acide acétique la liqueur alcaline qui la retenait en dissolution; cette substance se dépose alors sous la forme d'un précipité blanc gélatineux. Celui-ci, lavé à l'eau pure, est ensuite dissous dans l'acide nitrique. Le nitrate d'amméline, purifié à l'aide de quelques cristallisations, étant redissous dans l'eau et précipité par du carbonate d'ammoniaque, donne de l'amméline très pure.

Ainsi préparée, cette substance est d'un blanc éclatant et se présente sous la forme de fines aiguilles soyeuses et brillantes. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle se dissout bien, au contraire, dans la potasse caustique étendue. Soumise à la distillation sèche, elle donne un sublimé cristallin, de l'ammoniaque et laisse pour résidu du mellon.

Les acides et les alcalis étendus et bouillants finissent par transformer cette substance en ammoniaque et ammélide.

Fondue avec de l'hydrate de potasse, elle laisse dégager de l'ammoniaque et donne du cyanate de potasse.

L'amméline possède la composition suivante :

C^{12}......	450,0	28,2
H^{10}......	62,5	3,9
Az^{10}.....	885,2	55,2
O^{2}.......	200,0	12,7
	1597,7	100,0

L'amméline est une base faible qui ne se combine qu'a-

vec les acides énergiques. On ne connaît jusqu'à présent aucune combinaison d'amméline avec un acide organique. Les sels solubles d'amméline, mélangés avec les sels de quelques métaux donnent des précipités cristallins, formés de 1 équivalent d'acide, 1 équivalent d'amméline et 1 équivalent d'oxyde métallique. Ce sont donc des sels doubles basiques.

Ammélide.

4198. Nous avons vu que par l'action des acides étendus et bouillants sur la mélamine, cette substance se transformait en ammoniaque et ammélide. On peut encore l'obtenir, en dissolvant le mélam, la mélamine ou l'amméline dans l'acide sulfurique concentré, et traitant la dissolution par l'alcool, qui détermine la formation d'un précipité blanc d'ammélide.

Ce dernier, dissous dans l'acide nitrique et précipité par le carbonate d'ammoniaque, fournit de l'ammélide parfaitement pure.

C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans les alcalis et les acides puissants. Elle forme avec l'acide nitrique une combinaison cristalline que l'eau décompose. Les acides sulfurique et nitrique la transforment, à l'aide d'une ébullition prolongée, en ammoniaque et acide cyanurique.

L'ammélide possède, suivant M. Liebig, la formule :

$$C^{24}\,H^{18}\,Az^{18}\,O^{6}.$$

Mais M. Gerhardt attribue à l'ammélide une autre composition et une autre formule, savoir :

$$C^{12}\,H^{8}\,Az^{8}\,O^{4}.$$

D'après M. Gerhardt, l'amméline se convertit en ammélide et en acide cyanurique, en vertu des formules suivantes, qui comprennent en outre la conversion de la mélamine en amméline.

$C^{12}\,H^{12}\,Az^{12}$ mélamine.

$C^{12}\,H^{12}\,Az^{12} + 2H^{2}\,O = Az^{2}\,H^{6} + C^{12}\,H^{10}\,Az^{10}\,O^{2}$ amméline.

$C^{12}\,H^{12}\,Az^{12} + 4H^{2}\,O = 2Az^{2}\,H^{6} + C^{12}\,H^{8}\,Az^{8}\,O^{4}$ ammélide.

$C^{12}\,H^{12}\,Az^{12} + 6H^{2}\,O = 3\,Az^{2}\,H^{6} + C^{12}\,H^{6}\,Az^{6}\,O^{6}$ ac. cyanur.

Acide prussianhydrique.

Cet acide hypothétique correspondrait à l'acide cyanhydrique, dans la série du prussianogène. Les analogies permettent de prévoir, jusqu'à un certain point, sa découverte.

Prussianures.

4199. Les prussianures seraient les combinaisons de l'acide prussianhydrique Cy^6H^6, dans lesquelles les 6 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 3 atomes de métal. Les prussianures Cy^6 3 M correspondraient aux cyanures Cy^2 M, comme les cyanurates Cy^6 O, 3M O, correspondent aux cyanates Cy^2 O, M O.

On ne connaît pas plus les prussianures de la forme Cy^6, 3 M, que l'on ne connaît l'acide prussianhydrique Cy^6 H^6, mais on connaît l'acide prussianoferrhydrique $Cy^6 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Fe \end{matrix} \right.$ et des prussianures tribasiques à 2 ou à 3 métaux différents et compris dans les formules semblables aux suivantes :

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} 2\,M \\ M' \end{matrix} \right.$$

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} M \\ M' \\ M'' \end{matrix} \right.$$

M, M', M'' étant des métaux. Ces formules sont celles d'un grand nombre de prussiates. Ces combinaisons présentent une particularité qui sera plus bas l'objet d'une discussion de notre part, c'est que l'un des métaux M' est invariablement le fer, et ne peut être remplacé par un autre métal, sans que la constitution du composé n'en soit changée.

Acide prussianoferrhydrique (prussianure de fer et d'hydrogène.)

PORRETT *Ann. de chim. et de phy.*		t. XII, p. 378.
ROBIQUET.	id.	t. XVII, p. 186.
BERZÉLIUS.	id.	t. XV, p. 144 et 225.
GAY-LUSSAC.	id.	t. XXII, p. 320.

Cet acide a été découvert par M. Porrett, qui l'avait

d'abord désigné sous le nom d'acide *chyazique ferruré*; d'autres chimistes lui ont donné le nom *d'acide hydroferrocyanique, d'acide hydrocyanoferrique, d'acide hydrocyanique ferruré*, de *cyanure ferreux acide.*

Nous le décrivons ici sous le nom d'acide prussianoferrhydrique.

La composition de cet acide peut être représentée par la formule suivante :

$$Cy^6, \begin{cases} Fe \\ H^4. \end{cases}$$

C'est à dire par une combinaison de prussianogène uni à 1 atome de fer et à 4 atomes d'hydrogène. Il contient en outre 1 atome d'eau de cristallisation.

M. Porrett se procurait cet acide, soit en précipitant le prussiate de baryte par l'acide sulfurique, soit en décomposant le prussiate jaune de potasse ou *prussianure de fer et de potassium*, par une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool. Il se forme du bitartrate de potasse, et l'acide prussianoferrhydrique, dissous dans l'alcool, cristallise, par l'évaporation, en cubes jaunâtres.

Robiquet indique la préparation suivante : on traite, à froid, le bleu de Prusse qui est un prussianure de fer, par environ dix fois son volume d'acide chlorhydrique concentré ; la couleur bleue disparaît bientôt ; on lave alors avec de l'acide chlorhydrique le résidu insoluble qui est brun ou jaunâtre. On dessèche ce résidu dans un air sec, puis on dissout la masse sèche dans l'alcool, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Suivant M. Berzélius, le meilleur procédé pour obtenir l'acide prussianoferrhydrique consiste à délayer dans l'eau du prussianure de plomb $Cy^6 \begin{cases} Fe, \\ 2\,Pb \end{cases}$ ou du prussianure de cuivre $Cy^6 \begin{cases} Fe \\ 2\,Cu \end{cases}$ encore humides, et à faire arriver dans le liquide un courant de gaz hydrogène sulfuré. Il se forme du sulfure de plomb ou de cuivre et de l'acide prussianoferrhydrique. On précipite par le cyanure de plomb la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré excédant ; on filtre promptement la liqueur et on l'évapore dans le vide, sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse blanche, amorphe, soluble sans altération dans de l'eau

tiède et purgée d'air. La dissolution est sans couleur et sans odeur ; sa saveur est franche, d'une acidité agréable, avec un faible arrière-goût astringent. Elle rougit le papier de tournesol, dissout avec effervescence les carbonates, et forme avec eux des prussianures, en échangeant 4 atomes d'hydrogène contre 2 atomes de métal. La dissolution de l'acide dans l'eau, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux en grains ou en petites aiguilles confuses.

Ces cristaux sont d'abord incolores et transparents; mais, peu à peu, ils prennent, au contact de l'air, une couleur bleuâtre due à la formation d'un peu de bleu de Prusse.

L'acide prussianoferrhydrique se dissout dans l'eau et dans l'alcool; la dissolution aqueuse a une saveur franchement acide; elle ne rappelle en rien celle de l'acide cyanhydrique ordinaire; cette dissolution, versée sur du peroxyde de fer, donne immédiatement du bleu de Prusse ; on obtient le même résultat, en mettant la dissolution de l'acide au contact d'un sel de peroxyde de fer. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution de l'acide, elle se décompose, dégage de l'acide cyanhydrique et donne naissance à un précipité blanc qui bleuit à l'air. A froid, le même effet se produit, mais plus lentement.

L'acide prussianoferrhydrique sec à l'état solide, étant soumis à l'action de la chaleur, se décompose facilement en dégageant de l'acide cyanhydrique, puis du carbonate d'ammoniaque. On obtient comme résidu un carbure de fer.

Théories sur la constitution de l'acide prussianoferrhydrique et des prussianures.

4200. M. Berzélius représente la constitution de l'acide prussianoferrhydrique par la formule suivante :

$$2\,H^2\,Cy^2 + Fe\,Cy^2.$$

Il le nomme *cyanure ferreux acide.*

Au contact des protoxydes métalliques, l'acide cyanhydrique que M. Berzélius suppose tout formé dans cette combinaison, élimine de l'eau en perdant de l'hydrogène qui s'empare de l'oxygène de l'oxyde.

En représentant par M un métal quelconque, il se fait des combinaisons de la forme :

$$2\,(M\,Cy^2) + Fe\,Cy^2.$$

Les prussianures dérivés de l'acide prussianoferrhydrique ou obtenus par double décomposition, au moyen du prussianure de potassium et de fer ou prussiate jaune de potasse et des sels de protoxyde, sont donc pour M. Berzélius des cyanures doubles, où figure constamment 1 atome de protocyanure de fer, uni à 2 atomes d'un protocyanure métallique quelconque.

Toutefois, la formule admise par M. Berzélius, n'est pas en harmonie avec l'ensemble des propriétés de l'acide prussianoferrhydrique, acide bien plus énergique que l'acide cyanhydrique lui-même. En outre, il est impossible de ne pas établir une distinction tranchée entre les combinaisons désignées autrefois sous le nom de prussiates et de véritables cyanures doubles.

En effet, ces prussiates renfermeraient des cyanures de fer, de cobalt ou de chrôme, et ne manifesteraient pourtant ni les réactions des combinaisons du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique, ni celles du fer, du cobalt ou du chrôme. En outre, les combinaisons connues sous le nom de prussiates ne sont nullement vénéneuses, même lorsqu'elles sont solubles, tandis que tous les cyanures solubles sont de violents poisons. Les oxacides n'en dégagent pas d'acide cyanhydrique, mais mettent à nu l'acide particulier dont l'histoire nous occupe en ce moment, acide qui ne saurait contenir d'acide cyanhydrique tout formé, comme nous l'avons dit plus haut.

Reste à discuter, maintenant, une opinion qui mérite à tous égards d'être prise en considération. Dire que cette opinion a reçu l'appui du nom de M. Gay-Lussac, c'est dire qu'elle peut être soutenue par des arguments sérieux et positifs. Cette opinion consiste à envisager l'acide prussianoferrhydrique comme un hydracide à radical ternaire.

Porrett, auteur de la découverte de l'acide prussianoferrhydrique, l'avait déjà considéré comme formé uniquement de carbone, de fer, d'azote et d'hydrogène.

Robiquet avait aussi admis l'absence de l'oxygène dans cet acide d'après l'examen des produits de sa distillation sèche : ce chimiste avait même fait remarquer, le premier, qu'on pourrait voir dans cet acide un radical uni à de l'hydrogène. M. Berzélius, en confirmant les conclusions de Robiquet, relativement à l'absence de l'oxygène, avait

fait de ce corps, non pas un hydracide particulier, mais un sel acide, comme nous l'avons vu plus haut.

M. Gay-Lussac a conclu, de la nature du précipité obtenu en versant cet acide dans les dissolutions métalliques, qu'il doit être composé lui-même de

4 atomes d'hydrogène.
1 atome de fer.
3 atomes de cyanogène.

Au lieu d'y voir, comme M. Berzélius, une combinaison de 2 atomes d'acide cyanhydrique et de 1 atome de cyanure de fer, M. Gay-Lussac en fait un véritable hydracide, dont le radical serait formé de 1 atome de fer et de 3 atomes de cyanogène. Voici, au surplus, les termes dans lesquels M. Gay-Lussac s'exprime à ce sujet :

« Cet acide, en présence d'un oxyde métallique, ne « donne pas un prussiate, mais un *cyanoferrure ;* réciproquement, quand on décompose un cyanoferrure par un « hydracide, l'acide hydrosulfurique par exemple, l'hy- « drogène de l'hydracide se combine avec le *cyanoferre* et « produit l'acide hydrocyanoferrique. Au reste, la théorie « des cyanoferrures et des hydrocyanoferrates serait « exactement la même que celle des sulfures et des hydro- « sulfates, des chlorures et des hydrochlorates.

« Il est sans doute prématuré de donner un nom, celui « de *cyanoferre*, à un être encore hypothétique, ou au « moins qu'on n'a pas obtenu isolé ; mais, d'une part, je « regarde son existence comme très probable, et de l'autre « la dénomination que j'ai employée exprime nettement « la manière dont je conçois la nature des prussiates « triples. »

On voit que le radical désigné par M. Liebig sous le nom de ferrocyanogène, n'est autre que le *cyanoferre* de M. Gay-Lussac; c'est donc à tort que quelques chimistes, et notamment M. Graham, ont attribué cette hypothèse à M. Liebig.

L'opinion qui consiste à admettre que le fer est une partie intégrante du radical négatif dans les ferrocyanures acquiert encore plus de probabilité, lorsqu'on remarque que le fer qui existe dans cet acide et dans ses combinaisons ne peut être découvert, ni par les alcalis, ni par l'acide sulfhydrique, en un mot, par aucun des réactifs qui

servent habituellement à décéler la présence du fer dans une dissolution. En outre, dans les ferrocyanures, le fer ne peut pas être remplacé par un autre métal.

Ces considérations ont eu assez de valeur aux yeux de M. Graham pour le décider à abandonner la théorie qui attribuait aux prussiates des formules conformes à celles que nous avons adoptées, en faisant figurer le fer en dehors du radical.

Nous reconnaissons nous-mêmes la validité des objections qu'on peut adresser à la théorie du prussianogène appliquée aux prussiates ; mais nous avons cru néanmoins pouvoir la conserver, en considérant que si l'on admet le ferrocyanogène, il faut admettre aussi un nouveau radical particulier, le *ferricyanogène*, figurant dans le prussiate rouge de potasse, et en outre au moins deux autres radicaux analogues à ce dernier, et renfermant du cobalt ou du chrôme au lieu de fer. Dans notre conviction, les rapprochements que nous avons présentés entre les termes de trois séries parallèles partant chacune de la molécule du cyanogène plus ou moins condensée, ne sauraient être perdus pour la philosophie de la science. Un grand nombre des termes de la première série du cyanogène présentent déjà leurs correspondants dans celle du prussianogène : nul doute que des efforts persévérants ne parviennent à combler les lacunes qui existent encore dans ces séries. Il y a là un champ de recherches pleines d'intérêt.

Prussianures.

4201. Ces composés ont porté successivement le nom de *chyazates ferrurés*, de *prussiates*, d'*hydrocyanates ferrugínés*, de *cyanoferrures*, de *ferrocyanures* et *ferrocyanides*.

Nous distinguerons deux classes principales parmi ces composés, ayant pour caractère commun de renfermer au moins deux métaux différents, en combinaison avec les éléments du cyanogène.

La première classe sera celle des *prussianoferrures*, compris dans la formule

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2M \end{matrix} \right.$$

La seconde classe nous offrira une constitution plus com-

pliquée. Le prussiate rouge de potasse, servant de type à ces composés, recevra la formule

$$Cy^{12}\left\{\begin{matrix}Fe^2\\K^3.\end{matrix}\right.$$

Nous nommerons *prussianoferrides* les composés de cette classe.

Prussianoferrures proprement dits.

4202. Ces combinaisons peuvent être produites en mettant l'acide prussianoferrhydrique en contact avec les protoxydes métalliques; il se forme de l'eau et un composé de la forme

$$Cy^{6}\left\{\begin{matrix}Fe\\2M.\end{matrix}\right.$$

Les prussianoferrures alcalins peuvent être produits par d'autres moyens. Le prussianoferrure de potassium est fabriqué en grand dans les arts, où il est connu sous le nom de prussiate jaune de potasse.

Les prussianoferrures solubles peuvent encore être obtenus en faisant bouillir une dissolution du cyanure soluble avec de la tournure de fer; il se dégage de l'hydrogène et il se forme du prussianoferrure de potassium; le tiers du métal alcalin s'oxyde et se dissout.

Tous les prussianoferrures, chauffés en vase clos, se décomposent; les prussianoferrures alcalins fournissent un résidu composé de cyanure alcalin et de quadricarbure de fer; il se dégage de l'azote.

Les prussianoferrures de la quatrième et de la cinquième section se décomposent en azote et quadricarbure double.

Ceux des dernières sections dégagent du cyanogène et le métal reste mêlé avec le quadricarbure de fer.

Dans tous ces prussianoferrures, la présence du fer ne peut être démontrée que par les réactifs qui détruisent le prussianoferrure en oxydant les bases.

Les prussianoferrures des métaux alcalins et ceux des métaux des terres alcalines, se dissolvent dans l'eau. Ces composés renferment ordinairement une certaine quantité d'eau de cristallisation qu'ils peuvent perdre par la chaleur ou par la dessiccation à froid dans le vide.

Les prussianoferrures formés par les radicaux des terres

et par les métaux proprement dits, sont pour la plupart insolubles et n'abandonnent pas toute leur eau, avant d'être décomposés par la chaleur.

Ces prussianoferrures insolubles peuvent être obtenus facilement, en versant un prussianoferrure soluble, celui de potassium par exemple, dans un sel de protoxyde soluble. On obtient alors un prussianoferrure métallique $Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2M. \end{matrix} \right.$

Plusieurs de ces précipités offrent des couleurs tranchées et qui sont propres, dans les recherches de l'analyse, à caractériser les métaux contenus dans la dissolution qu'on essaye.

Suivant M. Bunsen, les prussianoferrures de zinc, de cuivre et de mercure se combinent avec l'ammoniaque, et donnent naissance à des combinaisons doubles qui sont en général cristallisables.

Les acides énergiques forment, à la température ordinaire, avec les prussianoferrures solubles, de l'acide prussianoferrhydrique et un nouveau sel alcalin. On produit une réaction analogue en traitant le prussianoferrure de plomb par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfhydrique ; il se fait du chlorure ou du sulfure de plomb et de l'acide prussianoferrhydrique. Lorsque le traitement a lieu à chaud, il se fait un précipité blanc de protocyanure de fer qui bleuit à l'air, et il se dégage de l'acide cyanhydrique.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, les prussianoferrures, réduits en poudre, peuvent contracter avec cet acide des combinaisons remarquables. Quelques uns se dissolvent, le prussianoferrure de potassium par exemple. La dissolution, quand elle a lieu, donne une liqueur incolore; si on abandonne celle-ci à l'air, il se dépose une combinaison cristalline, à mesure que l'acide s'étend. Cette combinaison renferme le prussianoferrure uni à l'acide sulfurique. Le prussianoferrure joue dans cette combinaison le rôle de base, comme le chlorure de potassium joue le rôle de base à l'égard de l'acide chrômique dans le sel de M. Péligot. Lorsqu'on étend la dissolution d'une trop grande quantité d'eau, le prussianoferrure se précipite, s'il est insoluble; s'il est soluble, il se décompose en acide prussianoferrhydrique et en un nouveau sel.

Les prussianoferrures qui ne se dissolvent pas au contact de l'acide sulfurique, s'y unissent cependant encore en perdant leur couleur et en se gonflant comme de la colle d'amidon.

Prussianoferrure de potassium.

4203. Ce composé est désigné souvent sous le nom de prussiate jaune de potasse, hydrocyanate ferruginé de potasse, *ferrocyanure* ou *cyanoferrure* jaune de potassium. On le prépare en grand, en mêlant des substances animales, c'est à dire azotées, telles que du sang desséché, de la corne, etc., avec de la potasse, et calcinant le mélange. La masse calcinée étant dissoute dans l'eau, on ajoute à la dissolution du sulfate de protoxyde de fer, jusqu'à ce que le cyanure de potassium soit transformé en prussianoferrure de potassium, ce que l'on reconnaît à ce que le bleu de Prusse qui se forme alors, n'est plus décomposé. On évapore la liqueur, jusqu'au point de cristallisation; on sépare le sulfate de potasse qui cristallise le premier, et l'on continue à évaporer la dissolution. Le prussianoferrure cristallise alors, mais il a besoin d'être débarrassé par plusieurs cristallisations du sulfate de potasse qui s'y trouve mêlé.

L'opération s'exécute, ordinairement, en grand dans des vases en fer ou dans des fours à réverbère, dont la sole est en fonte; quand la masse est devenue liquide par la calcination, on la laisse refroidir pour la reprendre ensuite par l'eau bouillante. La liqueur filtrée fournit aisément des cristaux de prussianoferrure par le refroidissement.

M. Liebig a cherché récemment à éclaircir la théorie des réactions qui se passent pendant la préparation du prussianoferrure de potassium.

Il fait remarquer d'abord que la température à laquelle on expose le mélange de carbonate de potasse et de matière animale, est de beaucoup supérieure à celle qui détermine la décomposition du prussianoferrure de potassium. Aussi, le mélange fondu avec du fer, ne contient-il pas de prussianoferrure, mais bien du cyanure de potassium, mêlé d'une grande quantité de fer et de carbure de fer, à l'état de poudre divisée. Si l'on traitait la masse par l'eau froide, la liqueur, filtrée immédiatement, ne fournirait pas de prussianoferrure de potassium; mais, si on chauffe la liqueur au contact de l'air pendant quelques

heures, il y a absorption très vive d'oxygène et coloration de cette liqueur en jaune. Il se forme beaucoup de prussianoferrure de potassium, qui ne préexistait pas d'abord. Dans cette réaction, une partie du potassium appartenant au cyanure passe à l'état de potasse en absorbant l'oxygène. Le cyanogène rendu libre se trouvant en présence du fer et du cyanure de potassium constitue du prussianoferrure.

Si au lieu de chauffer au contact de l'air la liqueur qui contient le cyanure de potassium et le fer métallique, on opère à l'abri du contact de l'air, la formation du prussianoferrure n'en a pas moins lieu; mais elle est déterminée par la décomposition de l'eau; il se dégage de l'hydrogène, et le tiers du potassium s'empare de l'oxygène de l'eau décomposée en passant à l'état de potasse.

Lorsqu'on met en contact avec l'eau, du cyanure de potassium et du sulfure de fer, il se forme encore du prussianoferrure et du sulfure de potassium; dans ce cas, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène.

Il est bien facile de constater que dans la préparation en grand, le prussianoferrure de potassium n'existe pas dans la masse calcinée; car si on la traite par l'alcool à 40 centièmes, on dissout tout le cyanure de potassium et l'eau n'extrait pas de prussianoferrure de la masse épuisée par l'alcool.

Dans les laboratoires, et lorsqu'on veut préparer en petit le prussianoferrure de potassium, on a recours au bleu de Prusse du commerce. On commence par purifier celui-ci des matières étrangères, telles que l'alumine et le protocyanure de fer, en le traitant par l'acide sulfurique étendu, puis on le lave à grande eau. Le bleu de Prusse, ainsi purifié, est traité par une dissolution étendue et bouillante de potasse; on ajoute du bleu de Prusse à la liqueur alcaline, tant que la décoloration du bleu s'opère. Dans cette réaction la potasse perd son oxygène qui se porte sur une partie du fer du bleu de Prusse, et le potassium prend la place du fer qui s'est oxydé. Les 3/5 du fer du bleu de Prusse se trouvent ainsi oxydés.

Le prussianoferrure de potassium cristallise en prismes à quatre pans, raccourcis, tronqués sur les arêtes et les angles de la base. Il est d'une couleur jaune citron; sa densité est 1,83; sa saveur est à peine amère; il n'est

pas vénéneux, mais seulement purgatif, à la manière des sels alcalins. Chauffé à 100°, il perd 12,8 pour 100 d'eau, ce qui équivaut à 3 atomes. A froid, il faut 4 parties d'eau pour le dissoudre. A la température de l'ébullition, il est soluble dans 2 parties d'eau. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Chauffé à la chaleur rouge, le prussianoferrure potassium se décompose, il reste un mélange de quadricarbure de fer et de cyanure de potassium, ou bien de cyanate de potasse, si l'on opère au contact de l'air.

L'acide sulfurique concentré s'unit à ce sel et peut former un composé cristallin.

L'acide azotique et le chlore transforment le prussianoferrure de potassium en *prussianoferride* $Cy^6 K^3 + Cy^6 Fe^2$ ou *prussiate rouge de potasse*.

L'oxyde rouge de mercure, au contact de l'eau, décompose le prussianoferrure de potassium, à l'aide d'une douce chaleur; il se fait du cyanure de mercure, de la potasse et de l'oxyde de fer; toutefois une petite quantité de fer reste obstinément à l'état de cyanure.

Suivant M. Preuss, l'iode, à l'aide de la chaleur, se dissout abondamment dans le prussianoferrure jaune de potassium; la liqueur peut devenir noire. Si l'on n'ajoute que la quantité d'iode nécessaire pour communiquer une couleur olive à la dissolution concentrée et chaude de prussianoferrure, on obtient par le refroidissement des cristaux jaunes soyeux que M. Preuss croit formés de 1 atome d'iodure de potassium uni à 1 atome de prussianoferride de potassium.

$$K I^2 + (Fe^2 Cy^6, K^3 Cy^6).$$

Le prussianoferrure de potassium peut se combiner avec le cyanure de mercure et donner un composé cristallin. Ce sel s'obtient, suivant M. Kane, en évaporant une dissolution qui contient deux parties de cyanure de mercure et 1 partie de prussianoferrure jaune. Les cristaux qui se déposent, pendant l'évaporation, ressemblent à ceux du prussianoferrure jaune. Ces cristaux contiennent de l'eau qu'ils peuvent perdre par la chaleur. Ils ont pour formule :

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2K \end{matrix} \right. + 3 Cy^2 Hg.$$

Dans la préparation du cyanure de mercure, au moyen du sulfate de mercure et du prussiate jaune, ce composé peut prendre naissance, si on emploie un excès de prussianoferrure.

Le prussianoferrure jaune détermine dans les sels de protoxyde de fer, un précipité blanc verdâtre ; ce précipité traité par le chlore ou l'acide nitrique se convertit en bleu de Prusse. Exposé à l'air, le précipité blanc verdâtre devient bleu en absorbant de l'oxygène. Le précipité blanc obtenu d'abord, est un prussianure de fer et de potassium contenant plus de fer et moins de potassium que le prussianure jaune employé.

Versé dans les sels de peroxyde de fer, le prussianoferrure de potassium détermine immédiatement la formation d'un beau précipité bleu, qui est le *bleu de Prusse*. Aussi, le prussianoferrure de potassium est-il employé pour reconnaître la présence du fer en dissolution. Cependant, son emploi exige quelques précautions ; si la liqueur contient de l'alcali libre, le prussianoferrure de potassium ne forme pas de précipité de bleu de Prusse. D'autre part, si l'on emploie une liqueur très acide, le prussianoferrure jaune est lui-même décomposé et peut fournir un précipité et une coloration qui pourraient faire admettre, à tort, la présence du fer. En effet, l'acide prussianoferrhydrique devenant libre se décompose au contact de l'air et donne du bleu de Prusse.

Lorsqu'on verse du prussianoferrure de potassium dans un sel métallique de protoxyde autre qu'un sel de fer, on obtient en général un précipité de prussianoferrure double, dans lequel les 2 atomes du métal alcalin sont remplacés par 2 atomes du métal dont on a employé la dissolution ; à cela près, la constitution du précipité ne diffère pas du prussianoferrure soluble. Ainsi, avec une solution d'acétate de plomb, par exemple, le prussianoferrure de potassium fournira un précipité possédant la formule suivante :

$$Cy^6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Pb. \end{array} \right.$$

A la place du plomb, peuvent figurer un grand nombre de métaux. La constitution du précipité sera toujours la même.

La formule du prussianoferrure jaune de potassium cristallisé est

$$Cy^6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,K \end{array} \right. + 3\ H^2O.$$

Cette formule donne.

1 atome prussianogène..	989,73	37,27
1 at. fer..............	339,21	12,80
2 at. potassium........	979,83	37,11
1 at. prussianoferr. sec.	2308,77	87,18
3 at. d'eau............	337,44	12,82
1 at. sel cristallisé	2646,21	100,00

4204. Il ne paraît pas que les prussianoferrures aient été soumis d'une manière suivie à l'action des réactifs oxydants faibles. Il y aurait cependant un grand intérêt à pouvoir transformer les prussianures en cyanurates; ce résultat expérimental serait même le seul qui permettrait de conclure avec rigueur que la théorie du *cyanoferre* ou *ferrocyanogène* doit être rejetée.

Pour terminer ce qui est relatif à l'histoire du prussianoferrure jaune de potassium, nous donnerons ici le tableau des précipités formés par ce composé dans les dissolutions salines.

Métaux alcalins.........	Pas de précipité.
Magnésium, glucinium, aluminium.............	Id.
Yttrium................	Précipité blanc, pas de précipité avec l'acétate.
Cérium................	Précipité blanc.
Thorinium.............	Id. blanc.
Zirconium.............	Blanc ou jaune serin, soluble dans un excès de réactif.
Manganèse.............	Blanc, devient bientôt couleur de fleurs de pêcher.
Protoxyde de fer.........	Blanc abondant, bleuit à l'air.
Peroxyde de fer.........	Bleu foncé abondant.
Etain.................	Blanc.
Zinc..................	Id.
Cadmium..............	Id.
Cobalt................	Vert d'herbe.
Nickel................	Vert pomme pâle.
Chrôme................	Vert gris.
Molybdène.............	Brun foncé.
Vanadium..............	Jaune citron tirant sur le vert.

Antimoine	Blanc.
Titane	Rouge brun, soluble dans un excès de réactif.
Urane	Couleur de sang.
Bismuth	Blanc.
Protoxyde de cuivre	Id.
Bioxyde de cuivre	Cramoisi.
Plomb	Blanc tirant sur le jaune.
Bioxyde de mercure	Blanc, se décompose rapidement en bicyanure de mercure soluble, et protocyanure de fer qui bleuit à l'air.
Argent	Blanc, bleuit à l'air.
Palladium	Olive.
Rhodium	
Platine	
Or	Blanc.

Prussianoferrure d'ammonium.

4205. Ce corps possède une composition exactement semblable à celle du précédent; il renferme la même quantité d'eau de cristallisation. Les cristaux de prussianoferrure d'ammonium sont isomorphes avec ceux du prussianoferrure de potassium.

Sa formule est

$$Cy^6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Az^2\,H^8 \end{array} \right. + 3\,H^2\,O.$$

On obtient ce composé, en chauffant un mélange de prussianoferrure de plomb et de carbonate d'ammoniaque : il se forme du carbonate de plomb; en filtrant et évaporant la liqueur, le prussianoferrure de fer d'ammonium cristallise.

Les cristaux obtenus sont à peu près de la couleur du prussianoferrure de potassium; ils ne s'altèrent pas à l'air, se dissolvent dans l'eau, mais non dans l'alcool.

L'eau bouillante en opère la décomposition; il se fait du cyanhydrate d'ammoniaque et du cyanure de fer.

Lorsqu'on fait bouillir parties égales de prussianoferrure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque avec 6 parties d'eau, et qu'on sépare par le filtre le précipité formé, on obtient en évaporant la liqueur filtrée des cris-

taux dont la composition est représentée, suivant M. Bunsen, par la formule suivante :

$$\overline{Cy}^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Az^2\,H^8 \end{matrix} \right. + Cl^2\,Az^2\,H^8 + 3\,H^2\,O.$$

Prussianoferrure de sodium. Il cristallise en prismes étroits à 4 pans terminés par un biseau; il s'effleurit à l'air en perdant 39 pour 0/0 d'eau qui représentent 12 atomes d'eau de cristallisation. Il est insoluble dans l'alcool; soluble dans 4 parties 1/2 d'eau froide.

Pour le préparer, on fait bouillir le bleu de Prusse avec du carbonate de soude.

Prussianoferrure de baryum. On peut l'obtenir en traitant le bleu de Prusse par l'eau de baryte, ou bien encore en mêlant une dissolution bouillante de prussianoferrure de potassium avec une dissolution également bouillante de chlorure de baryum. Le prussianoferrure de baryum qui est fort peu soluble, surtout à froid, se dépose par le refroidissement en petits prismes rhomboïdaux de couleur jaune. Ces cristaux exigent environ 100 parties d'eau bouillante et 1900 parties d'eau froide pour se dissoudre; ils perdent 16,58 d'eau à 40°, et 18 pour 0/0 ou 6 atomes à une température plus élevée. Leur formule est :

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Ba \end{matrix} \right. + 6\,H^2\,O.$$

Prussianoferrure de strontium. On le prépare en traitant le bleu de Prusse par une dissolution bouillante de strontiane dans l'eau; ce composé se dissout dans 4 parties d'eau froide. Il cristallise en cristaux jaunes qui ont été peu examinés.

Prussianoferrure de calcium. On le prépare comme le prussianoferrure précédent. Il est très soluble et à tel point qu'il faut amener sa dissolution à l'état sirupeux, pour qu'elle dépose, au bout de quelques jours, des cristaux jaune-pâle, qui sont des prismes obliques à 4 pans offrant souvent un assez grand volume. Ces cristaux contiennent 41,3 pour 0/0 d'eau de cristallisation et ont pour formule

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Ca \end{matrix} \right. + 12\,H^2\,O.$$

Prussianoferrure de fer. Le composé, qui aurait pour formule $Cy^6, 3Fe$, ne paraît pas exister; le précipité blanc que

l'on obtient en versant du prussianoferrure jaune de potassium dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer contient du potassium, suivant M. Berzélius; il attribue à ce précipité une composition telle, que d'après notre notation, la formule à adopter serait

$$Cy^6\left\{\begin{matrix}2Fe\\K\end{matrix}\right. + Cy^6, 3Fe.$$

L'analyse du précipité blanc doit néanmoins présenter des difficultés si grandes, qu'il peut y avoir incertitude sur sa véritable formule.

Ce fait curieux, que le composé Cy^6, 3Fe ne prend pas naissance dans la circonstance que l'on peut regarder comme la plus favorable à sa formation, constitue une objection à la théorie du prussianogène appliquée aux cyanoferrures.

Prussianoferrure de zinc. Lorsqu'on verse du prussianoferrure jaune de potassium dans un sel de zinc, le précipité blanc qui se forme n'a pas non plus pour formule

$$Cy^6\left\{\begin{matrix}Fe\\2Zn.\end{matrix}\right.$$

Il contient du potassium. Pour obtenir le corps insoluble possédant la composition ci-dessus, il faut verser de l'acide prussianoferrhydrique dans une dissolution d'acétate de zinc. On obtient ainsi le prussianoferrure de zinc qui est blanc.

Prussianoferrure de cuivre. Les sels solubles de bioxyde de cuivre, traités par le prussianoferrure jaune de potassium, donnent un précipité rouge brun de prussianoferrure de cuivre :

$$Cy^6\left\{\begin{matrix}Fe\\2Cu.\end{matrix}\right.$$

Ce précipité est insoluble dans les acides. Une liqueur ne contenant que 1/60000 d'oxyde de cuivre fournit encore un précipité sensible par le prussianoferrure jaune. Ce réactif est donc éminemment propre à déceler la présence du cuivre.

4206. Nous ne nous arrêterons pas à tracer l'histoire des autres prussianoferrures métalliques proprement dits. La composition de ces prussianoferrures obtenus par double décomposition en versant du prussianoferrure jaune de fer

et de potassium dans un sel métallique dont la base ne renferme qu'un atome d'oxygène, est toujours représentée par :

$$Cy^6, \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2M, \end{array} \right.$$

M étant le métal dont on emploie la dissolution, et pouvant représenter du zinc, du cuivre, du mercure, de l'argent, du bismuth, du manganèse, du cobalt, du nickel.

Les mêmes précipités s'obtiennent aussi, dans le plus grand nombre de cas, avec l'acide prussianoferrhydrique libre.

Il serait inutile de s'arrêter ici sur l'histoire particulière de chacun de ces précipités. Leur couleur est indiquée au tableau que nous avons présenté plus haut.

Prussianoferrures contenant trois métaux différents.

4207. Le prussianogène peut former des prussianoferrures différents de ceux que nous avons examinés, en ce que des deux atomes de potassium, un seul est déplacé et remplacé par un nouveau métal. On obtient ainsi une nouvelle catégorie de composés compris dans la formule

$$Cy^6 \, (Fe, K, M).$$

M peut représenter du baryum, du strontium, du magnésium, du manganèse, du cuivre, etc.

M. Berzélius envisage ces combinaisons comme résultant de l'union de deux cyanures doubles. Leur formule générale serait :

$$(2K\,Cy^2 + Fe\,Cy^2) + (2M\,Cy^2 + Fe\,Cy^2).$$

Une troisième manière d'envisager la constitution de ces composés consisterait à les représenter par la formule

$$Cy^6 \left\{ \begin{array}{c} Fe \\ 2K \end{array} \right\} + Cy^6 \left\{ \begin{array}{c} Fe \\ 2M \end{array} \right\}$$

On en ferait ainsi un composé salin.

Plusieurs des composés dont il s'agit contiennent de l'eau de cristallisation.

On les obtient, en général, en versant des dissolutions concentrées et chaudes de sels de baryte, de chaux, de magnésie, etc., dans une dissolution également concentrée

et chaude de prussianoferrure de potassium. Il se forme des précipités blancs cristallins.

Prussianoferrure de potassium et de calcium. On peut l'obtenir en mêlant une dissolution de chlorure de calcium concentrée à une dissolution également concentrée de prussianoferrure de potassium. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$Cl^2Ca + Cy^6, \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2K \end{matrix} \right. = Cl^2K + Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ K \\ Ca \end{matrix} \right.$$

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, qui ne renferme point d'eau de constitution ; elle exige 795 parties d'eau froide et 145 parties d'eau bouillante pour se dissoudre.

Un lavage prolongé décompose ce prussianoferrure, et le sel se colore en rouge à la surface. L'acide hydrochlorique étendu dissout ce sel ; mais l'addition du même acide concentré peut le précipiter de nouveau ; la dissolution dans cet acide peut déposer une combinaison d'hydrate de potasse et de chaux.

En saturant par ce sel une dissolution d'acide nitrique à 1,2 de densité, on obtient une liqueur transparente d'un brun foncé, qui prend une couleur rouge brun, lorsqu'on l'étend d'eau ; il ne se dégage aucun gaz, pendant cette réaction ; la liqueur, traitée par l'ammoniaque, ne fournit pas de précipité, mais le prussianoferrure jaune de potassium la précipite en bleu. La composition de cette liqueur brune n'est pas connue.

Prussianoferrure de potassium et de baryum. Ce composé peut se préparer comme le précédent. On peut l'obtenir même en mêlant directement du prussianoferrure jaune de potassium avec du prussianoferrure de baryum, en employant les deux liqueurs chaudes et concentrées. Le sel qui cristallise par le refroidissement avait été pendant longtemps regardé comme du prussianoferrure de baryum. Sa véritable constitution a été mise en évidence, tant par M. Mosander que par M. Duflos. Il offre des cristaux d'un jaune citrin. Il contient 11,19 pour cent d'eau.

La forme cristalline de ce corps serait intéressante à connaître, car si les cristaux étaient isomorphes avec ceux

du prussianoferrure jaune de potassium, il est évident que toute autre formule que la suivante

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ K \\ Ca \end{matrix} \right\} + 3H^2O$$

ne saurait leur être appliquée.

La formule de M. Berzélius exigerait 6 atomes d'eau.

Prussianoferrure de potassium et de manganèse. On obtient cette combinaison, en versant, goutte à goutte, la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse dans du prussianoferrure jaune de potassium; il se forme un précipité blanc-grisâtre, dont la composition est représentée par la formule

$$Cy^6 (Fe, K, Mn).$$

Ce précipité prend une teinte bleue pendant le lavage, en éprouvant un commencement de décomposition; après la dessiccation, la matière est d'un bleu gris. Lorsqu'on verse le prussianoferrure jaune de potassium, goutte à goutte, dans une dissolution de protoxyde de manganèse, on obtient un précipité couleur fleur de pêcher, mais qui n'est constitué ni comme le sel précédent, ni conformément à la formule $Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2Mn. \end{matrix} \right.$ Suivant M. Mosander, il retient encore 3 p. 100 de potassium; de sorte que le corps $Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2Mn \end{matrix} \right.$ ne paraît pas plus exister que le composé $Cy^6\,3Fe$.

L'acide prussianoferrhydrique le produirait peut-être, mais le précipité qu'il forme dans les sels de protoxyde de manganèse n'a pas été examiné.

Prussianoferrure de potassium et de zinc. Suivant M. Mosander, le précipité qu'on obtient en ajoutant un sel de zinc à du prussianoferrure de potassium, n'est pas du prussianoferrure de zinc pur $Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Zn \end{matrix} \right.$; mais, ce serait une combinaison double, contenant 1 atome de prussianure de potassium, 3 atomes de prussianure de zinc, et 12 atomes d'eau. Sa formule serait donc :

$$Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,K \end{matrix} \right. + 3\,Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Zn \end{matrix} \right\} + 12\,H^2O.$$

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche, insipide, insoluble dans les acides étendus.

Prussianoferrides métalliques.

L. Gmelin. *Traité de chimie.*

4208. Nous désignerons, sous ce nom, une classe particulière de composés, dont le type nous est offert par la substance connue sous le nom de *prussiate rouge de potasse* ou de ferrocyanide de potassium. Ces composés sont compris dans la formule générale.

$$Cy^6, 3\,K + Cy^6\,M^2.$$

M peut représenter non seulement du fer, mais du chrôme, du cobalt peut-être même du platine; du moins on n'a pas encore étudié de combinaisons, où le fer fût remplacé par un métal autre que l'un de ces trois derniers.

De chacun de ces composés, on peut extraire un acide représenté par la formule générale :

$$Cy^6\,H^6 + Cy^6\,M^2.$$

L'acide ainsi obtenu étant mis en contact avec les sesquioxydes métalliques convenables, reproduit les prussianides. C'est ainsi que l'on a :

$Cy^6, 3\,K + Cy^6\,Fe^2$ { Prussianoferride de potassium ou prussiate rouge de potasse.

$Cy^6, H^6 + Cy^6\,Fe^2$ { Acide sesquiprussianoferrhydrique ou acide cyanhydrique sesquicyanoferré.

Lorsqu'on admet le radical *cyanoferré*, pour représenter la constitution rationnelle de la classe des prussiates dont le prussiate jaune est le type, on peut être conduit à admettre l'existence d'un nouveau radical figurant dans la constitution du prussiate rouge de potasse, ou dans les combinaisons analogues. Ce radical qui représenterait la double molécule du *cyanoferré* est celui que M. Liebig appelle *ferricyanogène*. Ce radical serait tribasique; en s'unissant à 3 atomes de métal, il constituerait les *ferricyanures*. Ainsi, à ce point de vue, on aurait :

Ferricyanogène $= 2(Cy^6, Fe) = F$.

$F, 3K =$ Ferricyanure de potassium ou prussiate rouge.

M. Berzélius conserve, pour cette classe de composés, la notation qui en fait des cyanures doubles. Ainsi, dans son opinion, on a :

$3Cy^2K + Cy^6Fe^2$ { Prussiate rouge ou composé de protocyanure de potassium et de sesquicyanure de fer. =

$3Cy^2H^2 + Cy^6Fe^2$ { Cyanure ferrique acide ou acide du prussiate rouge.

Toutes les combinaisons qui vont suivre ont été découvertes et analysées par M. L. Gmelin.

Acide sesquiprussianoferrhydrique.

C'est l'*acide cyanhydrique sesquicyanoferré* ou l'*acide ferricyanhydrique*, dans l'hypothèse du ferricyanogène, ou bien encore le *sesquicyanure ferrique acide* de M. Berzélius. Cet acide peut être obtenu en traitant le prussianoferride de plomb $Cy^6, 3\,PbO + Cy^6Fe^2$ par l'acide sulfurique étendu, ou par l'acide sulfhydrique. On filtre, et l'on obtient une liqueur rouge qui, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des aiguilles cristallines d'un jaune brunâtre, qui ne sont autre chose que l'acide sesquiprussianoferrhydrique, représenté par la formule :

$$Cy^6H^6 + Cy^6Fe^2.$$

Ces cristaux rougissent le tournesol; ils possèdent une saveur acide avec un arrière-goût astringent; si, au lieu d'évaporer la dissolution de cet acide à la température ordinaire, on l'évapore à chaud, il se précipite une matière insoluble, d'un brun foncé. D'après M. Posselt, la poudre verte qui se précipite, quand on fait bouillir une dissolution étendue de cet acide n'est autre chose que du percyanure de fer hydraté.

Abandonnée à l'air, la dissolution d'acide sesquiprussianoferrhydrique s'altère; il se dépose une matière bleue cristalline.

Cet acide détermine dans les dissolutions métalliques, des précipités identiques à ceux que produirait le prussia-

noferride de potassium lui-même (prussiate rouge de potasse).

Les prussianoferrides alcalins sont solubles; les autres sont insolubles et peuvent s'obtenir par double décomposition.

Prussianoferride de potassium.

4209. Ce sel est le *prussiate rouge de potasse*, ou *cyanure rouge de potassium et de fer*, ou *ferrocyanide de potassium.*

M. L. Gmelin, qui a découvert ce sel, l'a obtenu en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de prussianoferrure de potassium. On essaie de temps à autre la liqueur, et on arrête le courant lorsque cette liqueur cesse de précipiter les sels de peroxyde de fer. Il est facile de reconnaître si l'opération est terminée, en regardant la flamme d'une bougie à travers le liquide. Celui-ci, qui a passé d'abord à la teinte verdâtre, devient rouge, quand l'action est complète. Il faut pour s'en apercevoir que la liqueur soit suffisamment étendue, sans quoi elle n'est pas transparente. On évapore la liqueur filtrée dans un vase à parois verticales, jusqu'à ce qu'il se dépose des cristaux : ceux-ci offrent un éclat presque métallique et une couleur jaune rougeâtre. En les dissolvant dans l'eau, on obtient, par l'évaporation de la liqueur, de volumineux cristaux transparents et d'un beau rouge de rubis, qui sont des prismes droits rhomboïdaux.

Suivant Kramer, on peut obtenir ces mêmes cristaux en faisant digérer du bleu de Prusse avec du chlorure de chaux.

Les cristaux de prussianoferride de potassium ne contiennent point d'eau de cristallisation. Ils ont pour formule :

$$Cy^6 K^3 + Cy^6 Fe^2.$$

Ce sel exige 38 parties d'eau froide pour se dissoudre; il est à peu près insoluble dans l'alcool. Il offre un réactif précieux pour découvrir la présence du fer engagé à l'état de protoxyde dans une combinaison : la moindre trace de ce métal est accusée par une coloration verte, et lorsque la quantité de sel de fer est sensible, il se précipite du bleu de Prusse. Les dissolutions de sesquioxyde de fer, au contraire, ne sont nullement troublées. Lorsqu'on chauffe ce sel à la flamme d'une bougie, il se décompose en faisant jaillir des étincelles; chauffé en vase

clos, il dégage du cyanogène et de l'azote; on obtient, en même temps, un résidu de cyanure de potassium et du carbure de fer.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de prussianoferride rouge de potassium, il se précipite du soufre et du cyanure de fer, et en même temps, il se forme de l'acide cyanhydrique et du prussianoferrure de potassium.

Suivant M. Gmelin, il existe des prussianoferrides de sodium, ammonium, baryum, calcium, analogues par leur constitution au composé précédent; ils sont rouges et solubles dans l'eau.

Lorsqu'on verse du prussianoferride rouge de potassium dans les sels métalliques, on obtient, suivant M. Gmelin, d'abondants précipités qui présentent les couleurs suivantes :

Titane............	Jaune brunâtre.
Urane............	Brun rougeâtre.
Manganèse.........	Gris brunâtre.
Cobalt............	Brun rougeâtre foncé.
Nickel............	Brun jaunâtre.
Cuivre............	Brun jaunâtre sale.
Argent............	Jaune orangé.
Mercure...........	Jaune.
Etain.............	Blanc.
Zinc..............	Jaune orangé.
Bismuth...........	Brun jaunâtre.

Prussiano platinide de potassium.

4210. Suivant M. Knop, on obtient une très belle combinaison cristalline, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanure de platine et de potassium, Pour obtenir cette combinaison, M. Knop forme d'abord une dissolution saturée de cyanure de platine et de potassium, puis il fait arriver dans cette dissolution un courant de chlore gazeux. Bientôt, il se développe des aiguilles fines d'un rouge de cuivre; la quantité de ces cristaux va, sans cesse, en augmentant, et bientôt la liqueur se prend en masse; on arrête alors le courant de chlore; on exprime les cristaux et on les purifie par des cristallisations répétées, en les dissolvant dans la plus petite quantité pos-

sible d'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau; ils précipitent les sels de cuivre en blanc verdâtre, les sels d'argent et de deutoxyde de mercure en blanc, les sels de protoxyde de mercure en bleu foncé.

Dans le vide sec, les cristaux perdent de l'eau; soumis à l'action de la chaleur, ils se décomposent facilement en dégageant du cyanogène.

M. Knop attribue à ces cristaux la formule :

$$2K\,Cy^2 + Pt^2\,Cy^6 + 5Aq.$$

Mais ses analyses accusent un excès de cyanogène. Il nous paraîtrait intéressant de vérifier la composition de ces cristaux, afin de reconnaître si leur véritable constitution ne serait pas représentée par

$$Cy^6\,3K + Cy^6\,Pt^2.$$

ce qui en ferait un composé analogue au prussianoferride rouge de potassium

$$Cy^6\,K^3 + Cy^6\,Fe^2,$$

dont le fer serait remplacé par du platine.

Il y aurait intérêt du moins, dans le cas où la formule de M. Knop serait exacte, à vérifier si le cyanure double de platine et de potassium correspond réellement aux cyanures doubles de la formule

$$Cy^2\,K + Cy^2\,M,$$

ou si cette combinaison ne correspond pas plutôt au prussianoferrure jaune de potassium

$$Cy^6\begin{cases}Fe\\2K,\end{cases}$$

dans lequel le platine remplacerait le fer.

Prussianocobaltides métalliques.

4211. Ces combinaisons, qui ont été découvertes par L. Gmelin, possèdent une composition telle qu'on peut les assimiler aux combinaisons qui appartiennent à la même classe que le prussianoferride rouge de potassium. Elles en diffèrent seulement en ce que le fer de ces dernières combinaisons se trouve remplacé par une quantité équivalente de cobalt.

Pour représenter la constitution de ces composés,

M. Liebig admet un radical, le *cobaltocyanogène*, qui correspond au ferricyanogène, dans lequel les 2 atomes de fer auraient été remplacés par 2 atomes de cobalt. On aurait, d'après cette manière de formuler, pour les divers composés de cette classe :

$Cy^{12} Co^2 = Cc$, —	cobaltocyanogène.
Cc, H^6	acide prussianocobalthydrique.
Cc, K^3	cobaltocyanide de potassium.
Cc, Pb^3	cobaltocyanide de plomb.
Cc, Ag^3	cobaltocyanide d'argent.

4212. *Acide prussianocobalthydrique.* Cet acide s'obtient en décomposant le prussianocobaltide de plomb, par l'acide sulfhydrique. L'acide prussianocobalthydrique cristallise par l'évaporation ; sa saveur est franchement acide ; il est soluble dans l'eau ; à l'air humide il est déliquescent. Dissous dans l'eau, il décompose les carbonates.

Chauffés à une température peu élevée, les cristaux de cet acide perdent de l'eau, puis de l'acide cyanhydrique ; on obtient un résidu bleu qui, chauffé au rouge, laisse de l'oxyde de cobalt.

La formule de l'acide prussianocobalthydrique est analogue à celle de l'acide sesquiprussianoferrhydrique ; elle peut être représentée par

$$Cy^6 H^6, Cy^6 Co^2.$$

4213. *Prussianocobaltide de potassium.* On l'obtient, suivant M. Gmelin, en chauffant légèrement du carbonate ou de l'oxyde de cobalt avec du cyanure de potassium sursaturé d'acide cyanhydrique ; la dissolution s'opère ; en évaporant, on obtient des cristaux d'un jaune rougeâtre que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Les cristaux sont isomorphes avec ceux du prussianoferride rouge de potassium ; ils sont un peu jaunâtres, ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Leur dissolution ne précipite pas les sels de peroxyde de fer et précipite en rose les dissolutions de protoxyde de cobalt. Ils renferment :

$$Cy^6 K^3 + Cy^6 Co^2.$$

Prussianocobaltide d'argent. On l'obtient par la voie des doubles décompositions en versant du prussianocobaltide de potassium dans du nitrate d'argent ; on obtient ainsi un précipité blanc cristallin, soluble dans l'ammoniaque.

Acide prussianochrômhydrique.

4214. La découverte de cet acide et celle des prussianochrômides, est due à M. Bœckmann.

L'acide dont il s'agit s'obtient en décomposant le prussianochrômide d'argent par l'acide sulfhydrique. La dissolution évaporée cristallise. Cet acide, dissous dans l'eau, rougit fortement le tournesol et décompose les carbonates.

Prussianochrômide de potassium. Il s'obtient, suivant M. Bœckmann, en évaporant un mélange d'hydrate de potasse et d'hydrate d'oxyde de chrôme, auquel on a préalablement ajouté un excès d'acide cyanhydrique ; il se dépose des cristaux jaunes qui, purifiés, présentent les mêmes formes que les cristaux de prussianoferride rouge de potassium et de prussianochrômide de potassium. La formule de ces cristaux est :

$$Cy^6 K^3 + Cy^6 Co^2.$$

BLEU DE PRUSSE.

Woodward, *Transactions philosophiques.*
Macquer, *Dictionnaire de chimie.*
Scheèle, *Mémoires*, 2e partie, pag. 141.
Proust, *Annales de chim. et de phys.*, t. 60, p. 185.
Porret, id. t. 12, p. 372.
Robiquet, id. t. 12, p. 277, et t. 44, p. 279.
Berzélius, id. t. 15, p. 144, et t. 51, p. 357.
Gay-Lussac, t, 8, p. 440, et t. 46, p. 73.

4215. Le bleu de Prusse, appelé aussi *cyanure double de fer proto-cyanuré et de fer sesquicyanuré*, a été découvert en 1710 par Diesbach, fabricant de couleurs à Berlin.

Mais ce ne fut qu'en 1724 que la description du procédé fut publiée à Londres par Woodward.

Le bleu de Prusse est aujourd'hui employé en grand comme matière colorante. Plusieurs prussianures de fer qui possèdent une couleur bleue sont désignés sous le nom générique de *bleu de Prusse.* Ces précipités ne possèdent pourtant pas tous la même composition.

Le bleu de Prusse dont il va d'abord être question est le bleu de Prusse proprement dit, qui possède la composition la mieux définie : il s'obtient en précipitant du sesqui-

chlorure de fer, ou un sel quelconque de sesquioxyde de fer par le prussianure jaune de potassium, en ayant soin de maintenir le sel de fer en grand excès.

Ce précipité, quand il a été formé en versant goutte à goutte le prussianoferrure dans le sel de peroxyde de fer, est d'un très beau bleu foncé. Pendant le lavage, il s'agglomère fortement, et pour cette raison, il est très difficile de l'obtenir bien pur; il peut souvent retenir un peu de potasse qu'on découvre quand on brûle le bleu de Prusse.

Le plus beau bleu s'obtient, suivant Raymond, en employant du nitrate de sesquioxyde de fer.

Suivant M. Hochstetter, on obtient encore un précipité d'un très beau bleu en mêlant 6 parties de sulfate de protoxyde de fer (vitriol vert), et 6 de prussiate jaune du commerce. On dissout chaque sel séparément dans 15 parties d'eau, et on ajoute au mélange, en ayant soin de l'agiter constamment, 1 partie d'acide sulfurique concentré et 24 parties d'acide chlorhydrique fumant. Après quelques heures, on y verse une dissolution clarifiée de 1 partie de chlorure de chaux dissoute dans 80 parties d'eau. On verse cette dissolution dans le mélange par petites portions à la fois et avec la précaution de s'arrêter aussitôt que le dégagement du chlore commence; on laisse reposer, on lave et on dessèche; la couleur se fonce et devient plus belle en chauffant le précipité avec de l'acide nitrique étendu.

Nous représentons la composition du bleu de Prusse par la formule

$$Cy^6 Fe^3 + 2Cy^6 Fe^2.$$

M. Liebig en fait un composé de 3 atomes de ferrocyanogène uni à 4 atomes de fer.

Le bleu de Prusse, desséché à froid, se présente sous la forme d'une masse légère et poreuse d'un bleu foncé; séché à une température plus élevée, il offre des masses d'un rouge cuivré, dont la poussière est bleue. Cette substance est dépourvue de saveur, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Elle n'est pas vénéneuse.

Le bleu de Prusse peut supporter une température de 150° environ, sans se décomposer; chauffé à une température supérieure, il donne à la distillation d'abord de l'eau, puis du cyanhydrate d'ammoniaque, enfin une grande

quantité de carbonate d'ammoniaque ; il abandonne un résidu que l'on a considéré comme un tricarbure de fer.

Lorsqu'on touche du bleu de Prusse avec un corps en combustion, il s'allume à l'air et continue à brûler comme de l'amadou, en se transformant en peroxyde de fer.

M. Chevreul a fait voir que lorsqu'on expose du bleu de Prusse ou une étoffe teinte en bleu de Prusse à la lumière solaire, la décoloration ou l'affaiblissement de teinte qu'on observe dans ces corps, tient à un dégagement de cyanogène; la substance blanchie repasse au bleu dans l'obscurité, en absorbant de l'oxygène; mais, dans ce cas, le bleu de Prusse, en redevenant bleu passe à l'état de bleu de Prusse basique.

Mis en contact avec le chlore, le bleu de Prusse devient d'abord vert, puis jaune. Les corps désoxygénants le font tout de suite revenir au bleu. Les lessives alcalines bouillantes attaquent le bleu de Prusse en le décolorant ; quand on emploie une lessive de potasse, on forme ainsi du prussianoferrure jaune de potassium.

Le bioxyde de mercure décompose le bleu de Prusse ; il se forme du cyanure de mercure.

Suivant M. Robiquet, le bleu de Prusse traité par l'acide chlorhydrique concentré fournit l'acide sesquiprussianoferhydrique.

L'acide sulfurique concentré dissout le bleu de Prusse ; il se fait une combinaison blanche ayant l'aspect de la colle d'amidon ; en ajoutant de l'eau à la dissolution, le bleu de Prusse reparaît avec ses caractères.

Le bleu de Prusse en s'unissant au prussianoferrure jaune de potassium peut former des combinaisons solubles ou insolubles suivant la proportion de ce dernier sel.

Bleu de Prusse basique.

4216. On obtient ce composé en versant, goutte à goutte, une dissolution d'un sel de protoxyde de fer dans une dissolution de prussianoferrure jaune de potassium, en ayant soin de ne pas décomposer en entier le sel alcalin.

Le précipité blanc qui se forme d'abord a pour composition

$$Cy^6\left\{\begin{matrix}2\,Fe\\K\end{matrix}\right. + Cy^6\,3\,Fe.$$

En abandonnant ce précipité à l'air dans un vase plat,

il devient bleu; traité par le chlore, il donne du bleu de Prusse.

Le produit qui prend naissance, quand on expose ainsi le précipité blanc à l'air, est le bleu de Prusse basique.

Débarrassé de sels étrangers, sa composition, d'après M. Berzélius, est telle que nous pouvons lui attribuer la formule

$$Cy^6\,Fe^3 + 2\,Fe^2\,Cy^6 + Fe^2\,O^3.$$

Le bleu de Prusse du commerce, d'après son mode de formation, doit contenir le plus souvent cette combinaison, mais elle y est souillée de matières étrangères.

Bleu de Prusse soluble et produits insolubles qui en dérivent.

4217. Nous avons vu que lorsqu'on verse, goutte à goutte, du prussianoferrure jaune de potassium dans un sel de fer sesquioxydé, en ayant soin de maintenir le sel de fer en excès, il se forme un précipité bleu qui paraît bien défini chimiquement; il exige seulement des lavages prolongés à l'eau bouillie pour être purifié. Ce bleu de Prusse est tout à fait insoluble dans l'eau. Les phénomènes ne sont plus les mêmes, lorsqu'on emploie le prussianoferrure jaune en excès comme précipitant. Soit qu'on fasse usage d'un sel de protoxyde ou d'un sel de sesquioxyde de fer, le précipité peut se modifier et devenir soluble.

On peut préparer du bleu de Prusse soluble, en versant du prussianoferrure jaune de potassium en excès dans une dissolution de perchlorure de fer, recueillant le précipité sur un filtre et le lavant. On peut admettre que le précipité formé contient d'abord atomes égaux de prussianoferrure jaune de potassium et de bleu de Prusse

$$Cy^6\,Fe\,K^2 + (2\,Cy^6\,Fe^2 + Cy^6\,Fe^3).$$

Mais, aussitôt que l'eau a épuisé le précipité du chlorure de fer et du chlorure de potassium dont il est imprégné, la matière commence à se dissoudre et la liqueur filtrée passe au bleu; en continuant le lavage, l'eau redevient peu à peu incolore. Sur le filtre, il reste un bleu de Prusse insoluble. La liqueur bleue est précipitée par l'alcool et par la plupart des sels minéraux. Le précipité se redissout toujours dans l'eau pure.

Le corps retenu en dissolution, peut être obtenu par l'évaporation sous forme d'une masse solide bleue. M. Ber-

zélius qui en a fait l'analyse lui attribue la formule suivante :

$$(2\,K\,Cy^2 + Fe\,Cy^2) + (2\,Fe^2\,Cy^6 + 3\,Fe\,Cy^2).$$

$$\text{ou } Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,K \end{matrix} \right. + (Cy^6\,Fe^3,\ 2\,Fe^2\,Cy^6).$$

Ce serait une combinaison de bleu de Prusse et de prussianoferrure de potassium, unis atome à atome.

Mais, il paraît impossible d'obtenir ce sel à l'état de pureté parfaite. Lorsqu'on fait évaporer la dissolution du bleu, à l'air libre, il se forme une certaine quantité de prussianoferrure rouge de potassium ; il se dépose du bleu de Prusse et la liqueur devient verdâtre. Si on sépare le dépôt par la filtration et qu'on ajoute à la liqueur filtrée assez d'alcool pour précipiter tout le bleu, le prussianoferrure rouge se dissout et on peut laver le précipité bleu à l'alcool.

Ce bleu de Prusse est soluble dans l'eau ; mais il possède une composition différente de celle qu'on vient d'assigner au précédent. Elle contient, suivant M. Berzélius, 2 atomes de prussianure jaune et 3 atomes de bleu de Prusse ordinaire.

La substance qui reste sur le filtre dans la préparation du bleu de Prusse soluble par le prussianoferrure jaune et les sels de sesquioxyde de fer, est la même combinaison qui se mêle au prussianoferrure jaune de potassium, quand on le précipite par un excès de sel de fer sesquioxydé. Elle est composée de 2 atomes de bleu de Prusse et de 1 atome de prussianoferrure jaune.

On peut encore obtenir le bleu de Prusse soluble par un lavage prolongé du bleu de Prusse basique qui résulte de l'action de l'eau sur le précipité blanc obtenu par le prussianoferrure jaune et les sels de protoxyde de fer. La liqueur bleue que l'on obtient ainsi est même employée pour azurer le linge.

Le bleu de Prusse que l'on trouve dans le commerce, n'est jamais une combinaison pure, comme il est facile d'en juger d'après les méthodes même que nous décrivons plus loin à l'article de sa préparation en grand. Il contient toujours, abstraction faite de l'alumine et d'autres impuretés, du prussianoferrure jaune de potassium. Cette circonstance explique ce qui se passe quand on traite par l'eau le bleu de Prusse du commerce. Au contact de l'air,

contenu dans l'eau, il peut arriver qu'il se forme du prussianoferride rouge qui se dissout et il reste du bleu de Prusse plus ou moins chargé d'oxyde.

Bleu de Prusse par le prussiate rouge de potasse et les sels de protoxyde de fer.

Ce précipité devrait avoir pour formule

$$Cy^6 Fe^3 + Fe^2 Cy^6$$

et correspondrait au prussianoferride rouge de potassium.

On trouve dans le commerce une combinaison analogue sous le nom de bleu de Turnbull; sa couleur est un peu plus claire que celle du bleu de Prusse ordinaire. On l'obtient dans les arts en traitant le sulfate de protoxyde de fer par un mélange de prussiate jaune de potasse et d'hypochlorite de soude.

Suivant M. Vœlkel, le précipité qui se forme d'abord, quand on verse du prussianoferride rouge de potassium dans un sel de protoxyde de fer, a pour formule

$$Fe^2 Cy^6 + Cy^6 K^3 + 4 (Fe^2 Cy^6 + Fe^3 Cy^6).$$

De la fabrication du prussiate de potasse.

4218. Le prussiate de potasse peut se préparer par deux procédés bien distincts.

L'un consiste à calciner directement, en proportions convenables, un mélange d'une matière animale, des chiffons de laine, des rognures de corne, de cuir, etc., avec de la potasse.

Dans l'autre procédé, au contraire, on fait de la préparation du prussiate, deux opérations différentes; on distille à part la matière animale, de manière à la transformer en un charbon léger et brillant; puis, on mélange ce charbon avec la potasse nécessaire, et on calcine le tout dans des fours, disposés comme nous le dirons plus loin.

Le dernier procédé permet de recueillir les produits ammoniacaux, et par conséquent de diminuer le prix de revient; d'un autre côté, il paraît que la production du prussiate est plus facile, lorsqu'on emploie directement la ma-

tière animale non calcinée. Nous allons, au reste, donner quelques détails sur chacun des deux procédés.

A Bouxvillers, les matières animales sont distillées dans un appareil fort simple, qui se compose d'une cornue et de vases destinés à condenser les gaz.

La cornue est formée de deux pièces en fonte; le fond, qui est en forme de capsule renversée, et le corps cylindrique, qui est un flacon à deux tubulures; une rainure ménagée sur le pourtour du fond, reçoit cette dernière partie, et on lute avec soin l'assemblage, afin d'empêcher les fuites. L'une des tubulures est d'un large diamètre; elle sert à introduire les matières à calciner et à enlever les résidus; l'autre sert pour le dégagement des produits volatils.

La cornue a 2 mètres de diamètre, sur 2 mètres de hauteur à peu près; elle est placée dans un fourneau cylindrique, et la maçonnerie l'enveloppe complètement jusqu'à la naissance des tubulures. Le fond est seul chauffé par la réverbération directe du foyer; aussi, s'use-t-il avec une grande rapidité; mais, on le renouvelle facilement, puisqu'il est fondu à part. La partie cylindrique qui est la plus dispendieuse, à cause des tubulures et des ajustements, étant préservée par la maçonnerie, dure, pour ainsi dire, indéfiniment.

On met dans chaque cornue 250 kil. de corne, et on chauffe de manière à faire rougir le fond; l'opération est terminée, quand le tube de dégagement se refroidit; c'est à dire lorsqu'il ne se dégage plus rien.

Les produits gazeux composés en grande partie de carbonate d'ammoniaque, et d'une huile à odeur infecte, se condensent dans un appareil de Woulf, formé de barriques en bois, ou mieux de bassins en pierre. Du dernier flacon, doit partir un tube en plomb, conduisant au dehors les gaz non condensés; il serait convenable de brûler ces produits, à odeur repoussante, avant de les lancer dans l'atmosphère; cette précaution serait facile à prendre, il suffirait de conduire les gaz sous la grille du fourneau même de la cornue.

Les 250 kil. de corne, que nous avons pris pour exemple, produisent:

Charbon	75	30
Dissol. de carb. d'amm. à 15° B.	125	50
Huile animale	40	16
Perte	10	4
	250	000

Le charbon qui reste pour résidu dans la cornue, est très brillant, poreux et léger ; il sert à la préparation du prussiate de potasse.

La dissolution ammoniacale peut être transformée en chlorhydrate d'ammoniaque, ou en sulfate, pour être livrée au commerce.

L'appareil que nous venons de décrire pourrait être remplacé par celui que nous avons figuré dans la planche CVXX.

Quoi qu'il en soit du moyen employé pour obtenir le charbon animal très poreux, qui doit servir à préparer le prussiate, on le pulvérise, on le blute, puis on le mélange avec la potasse.

On emploie 100 kil. de salin de potasse.
75 de charbon grossièrement pulvérisé, et quelquefois une certaine quantité de fer.

Ces matières, bien mélangées, sont projetées dans un four à réverbère, comme nous le dirons plus loin.

A Bouxvillers, la sole du four est formée, par le fond, retourné sens dessus dessous, d'une des cornues de distillation. On chauffe au bois. L'autel est très élevé à la partie antérieure du foyer, et va en diminuant de hauteur jusqu'au fond, où il est très bas ; cette disposition est prise pour forcer la flamme à lécher toute la longueur de la grille, et assurer ainsi la désoxydation de l'air. La porte de travail du four à réverbère peut se fermer à volonté, par une plaque en fonte, qui ne laisse qu'une rainure justement suffisante pour le passage du manche d'un ringard qui sert à brasser le mélange placé sur la sole. Lorsque ce mélange de charbon et de salin ne contient pas de fer, les plaques de fonte s'usent en moins de quinze jours ; si on en met, elles durent au contraire assez longtemps.

Lorsqu'on a brûlé assez de combustible pour rougir le four, on couvre le feu ; un ouvrier jette une pelletée de mélange sur la sole, et referme vivement la porte, pour éviter la perte de matière qu'on éprouverait par l'action

du courant d'air sur la poudre. Au bout de quelques instants, le mélange étant frité ou fondu, l'ouvrier ouvre de nouveau la porte, et il se dégage à l'instant, avec explosion, une flamme abondante. L'intérieur étant éclairé, on voit se dégager çà et là, du sein de la matière fondue et incandescente, des jets de gaz qui s'enflamment; à ce moment, on recharge une nouvelle quantité de mélange, et ainsi de suite. Le travail se fait sans interruption. On fait en 24 heures quatre opérations, chacune sur 100 kil. de salin et 75 de charbon; on retire de 100 à 120 kil. de matière fondue, pouvant donner à peu près 15 pour 100 de prussiate raffiné.

Cette matière fondue est d'une couleur noirâtre; elle est composée de prussiate et de carbonate de potasse, d'un peu d'hydrosulfate, et de quelques substances insolubles; elle est extraite du four avec des cuillers en fer, et on la coule dans des bassines en fonte, où on la laisse refroidir. Les pains que l'on obtient par le refroidissement, sont concassés grossièrement, et la poudre est portée à l'atelier de lessivage.

L'atelier de lessivage se compose de six ou huit chaudières en fonte, toutes placées sur des foyers, et qu'on peut, à volonté, enlever au moyen d'une grue. Le lessivage se fait méthodiquement. La matière contenue dans une première bassine ayant bouilli, on enlève celle-ci, et on décante la liqueur dans une seconde bassine, renfermant un produit plus riche, puis dans une troisième bassine, et en dernier lieu sur un produit neuf. Les eaux rencontrent, de cette manière, des produits de plus en plus riches et augmentent de plus en plus en richesse, tandis que les matières épuisées sont traitées par de l'eau pure, qui enlève les dernières traces de matières solubles.

Les liqueurs obtenues marquent 17° à l'aréomètre B.; elles passent à l'atelier d'évaporation.

Les résidus insolubles, noirs, mais mêlés de beaucoup de parties blanchâtres, sont sans emploi; ils doivent contenir une assez grande quantité de carbonate et de phosphate de chaux et peu de charbon.

Voici, du reste, comment s'exécutent les dernières opérations destinées à évaporer les eaux, et à en obtenir le prussiate cristallisé, puis épuré.

1° On concentre les liqueurs dans des chaudières en fonte, et on fait cristalliser une première fois le produit presque en masse. Les eaux mères sont séparées et évaporées à sec, fondues même, pour servir comme salin.

2° Les sels mélangés sont redissous et soumis à une cristallisation plus ménagée, qui fournit un prussiate contenant 10 pour cent de sels étrangers. Les eaux mères sont réunies aux lessives à 17°, pour être évaporées en masse.

3° Les cristaux bruts étant redissous, on les fait cristalliser en panaches, et ils donnent alors un produit très pur. Les eaux mères reviennent au n° 2. Toutes ces cristallisations se font dans une cave à température constante.

Dans l'usine de Bouxvillers dont nous avons parlé, on livre au commerce le prussiate en barils renfermant deux ou trois panaches, et le reste en cristaux détachés des parois du cristallisoir.

Quand les eaux mères sont épuisées, elles marquent 38 ou 39°; on les concentre dans des bassines de fonte, où elles se prennent en masses fondues qu'on laisse refroidir et qu'il faut détacher au ciseau. Ces masses qu'on reporte au mélange primitif comme salin, s'obtiendraient mieux et à moins de frais, en les produisant dans un four à réverbère analogue à celui que les Marseillais employent pour évaporer le sel de soude.

En définitive, voici, sous forme de tableau, les résultats obtenus dans les différentes opérations destinées à produire le prussiate de potasse.

100 de corne.	Disso. amm. à 15° B.	50		
	Huile	16		
	Charbon.	30	— 30	46,80 résidu fondu = prussiate 7,02.
	Salin.		— 40	

Des nombres de ce tableau, il ne faudrait pourtant pas conclure que la quantité absolue de salin employée est au prussiate, comme 40 : 7. Cette proportion de potasse est nécessaire pour que l'opération réussisse bien ; mais l'excès considérable du salin se retrouve en définitive dans les eaux mères. On peut compter que 40 à 42 kilogrammes de prussiate exigent seulement 100 kilogrammes de salin pour leur production.

D'un autre côté, on voit d'après les nombres donnés plus haut, que 100 de charbon azoté donnent toujours 22 environ de prussiate de potasse.

Fabrication du bleu de Prusse.

4219. Nous avons déjà dit plus haut, comment on obtient le bleu de Prusse, en précipitant des sels de sesquioxyde par le prussiate jaune du commerce, ou bien en faisant passer le prussiate jaune à l'état de prussiate rouge par l'hypochlorite de chaux, et précipitant à son aide un sel de protoxyde de fer.

Quoique ces procédés puissent fournir au commerce le bleu de Prusse le plus pur, ils ne sont cependant pas toujours mis en usage ; on emploie souvent la dissolution saline qui provient du lessivage de la masse charbonneuse produite par la fusion du charbon azoté avec le carbonate de potasse. Ordinairement même on distille la matière animale en nature avec l'alcali, pour obtenir cette lessive.

Dès lors, on est exposé à deux inconvénients, résultant de la présence du carbonate de potasse en excès et de celle du sulfure de potassium dans la lessive qui contient le prussiate. Le carbonate de potasse précipiterait de l'oxyde de fer qui salirait le bleu de Prusse. On évite cet inconvénient, au moyen de l'alun, qui, ajouté au sel de fer, se trouve précipité de préférence par le carbonate alcalin et donne ainsi de l'alumine libre. Le sulfure de potassium décomposé lui-même en partie par cet alun, détermine un dégagement d'hydrogène sulfuré. Il produit en même temps un peu de sulfure de fer qui donne une teinte sale au bleu de Prusse. Par des lavages à l'eau aérée très prolongés, on change ce sulfure en sulfate soluble, et il se trouve entraîné ou converti en bleu de Prusse.

Comme on se sert en général du sulfate de protoxyde de fer, le précipité n'est pas bleu d'abord, mais blanc. C'est à l'aide des lavages à l'eau aérée qu'on le fait passer au bleu.

Dans quelques fabriques, on se contente encore de chauffer parties égales de sang desséché et de cornes avec le tiers de leur poids de potasse ordinaire, dans des creusets de fonte. Le mélange fond ; on le brasse constamment jusqu'à fusion complète ; on le maintient au rouge obscur pendant quelque temps, puis on le projette par parties

dans de l'eau presque bouillante. On lessive comme précédemment, et on précipite les liqueurs par une dissolution d'une partie de sulfate de fer et de quatre d'alun. Le précipité, d'abord d'une couleur sale, finit par acquérir une belle nuance par des lavages à l'eau pure, prolongés pendant vingt ou trente jours.

Le procédé le plus généralement employé aujourd'hui, consiste à dissoudre une partie de potasse dans une très petite quantité d'eau bouillante; on ajoute à cette dissolution concentrée, dix parties de sang desséché ou toute autre matière animale, et environ 1 pour 100 de battitures de fer pulvérisées. On place ce mélange dans des creusets de fonte terminés par une calotte sphérique, et presque cylindriques; ils sont munis à la partie supérieure de trois oreilles servant de supports qui les fixent dans la maçonnerie des fourneaux. Leur dimension est variable; en général ils ont 32 centimètres de diamètre sur 43 centimètres de profondeur. Avec ces dimensions, on peut traiter environ 50 kilog. de matières animales dans chacun d'eux, dans l'espace de huit heures.

Les creusets sont placés dans des fourneaux ordinaires à calcination; le mélange qui d'abord se ramollit et brûle avec flamme, s'affaisse, peu à peu, et laisse une grande portion du creuset vide, ce qui permet d'ajouter une nouvelle quantité de matière; on remue constamment avec un ringard en fer, en continuant à maintenir le creuset plein. Après cinq ou six heures de calcination, il ne se dégage plus de gaz inflammables, et la matière est complètement charbonnée. Alors, on chauffe plus fortement, jusqu'à ce que le tout s'agglomère, éprouve un commencement de fusion et s'attache au ringard. Cette dernière opération dure environ deux heures pour 50 kilogr. de matière animale. Quand on juge que la calcination est terminée, on enlève la matière, au moyen de cuillers de fer, et on la projette dans une chaudière de fonte contenant de l'eau froide, en quantité double à peu près de la quantité de matière animale employée. On chauffe la liqueur, on filtre et on la jette sur des toiles pour la filtrer; le marc est repris, lessivé de nouveau; on réunit toutes les liqueurs dans des baquets peu profonds. On les laisse exposées à l'air, jusqu'à ce qu'elles ne précipitent plus en noir

par un sel de plomb, c'est à dire jusqu'à ce que la portion de sulfure qu'elles contiennent soit décomposée.

Alors, pour chaque partie de potasse, on fait dissoudre trois parties d'alun et une partie seulement de sulfate de fer, auquel on ajoute une petite quantité d'acide nitrique. Cette dissolution ne se fait qu'au moment de s'en servir. On la verse dans les bassines préparées comme nous l'avons dit, en ayant soin de brasser avec un bâton. Dans les opérations bien conduites, le précipité est immédiatement d'un beau bleu. On le laisse déposer, on décante l'eau, on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage sorte claire et ne précipite plus par l'addition d'ammoniaque. On le laisse égoutter parfaitement, on le soumet à la presse et on le divise en petits parallelogrammes, qu'on dessèche à l'air libre, à l'abri de la lumière solaire. En hiver, on fait sécher dans une étuve dont la température ne doit pas dépasser 25°.

Par ce procédé, on obtient environ 600 gr. de bleu de Prusse par kilogramme de potasse employée.

L'alun sert à saturer ce qui reste de carbonate de potasse non décomposé; le précipité d'alumine qui se fait ne nuit pas à la beauté de la couleur, comme le ferait l'oxyde de fer.

SULFOCYANOGÈNE.

4220. Le corps désigné sous ce nom a été obtenu pour la première fois par M. Liebig, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée d'un sulfocyanure métallique soluble. On peut encore obtenir le même produit, en faisant bouillir la dissolution de sulfocyanure de potassium avec de l'acide azotique faible; le potassium s'oxyde et il se forme de l'azotate de potasse qui demeure en dissolution (554).

La substance ainsi obtenue représentait, suivant M. Liebig, le radical des sulfocyanures; sa composition correspondait à la formule $Cy^2 S^2$, c'est à dire à celle d'un bisulfure de cyanogène.

En isolant une substance possédant une telle formule, M. Liebig avait fourni un argument favorable à la théorie du sulfocyanogène émise d'abord par M. Berzélius.

Car cette théorie envisage les sulfocyanures comme des corps dans lesquels le produit $Cy^2 S^2$ joue le même rôle que le cyanogène dans les cyanures.

Mais les recherches récentes de M. Parnell n'ont pas confirmé l'existence du sulfocyanogène libre.

Suivant ce chimiste, la substance jaune que le chlore isole des sulfocyanures alcalins, ne possède nullement la composition assignée par la formule $Cy^2 S^2$. D'où il faut conclure qu'en admettant même la théorie du sulfocyanogène, on ne peut l'appuyer sur l'existence de ce radical à l'état libre.

Il existe, d'ailleurs, une grande analogie de constitution et de propriétés entre les sulfocyanures et les cyanates. M. Berzélius a déjà fait observer que la constitution des sulfocyanures est telle que ces composés peuvent être considérés comme analogues aux sulfosels de la chimie minérale. Mais, quelques objections que nous discuterons plus bas, avaient néanmoins décidé M. Berzélius, et M. Liebig après lui, à préférer le premier point de vue, auquel la découverte du prétendu sulfocyanogène était venue prêter un appui sérieux.

M. Berzélius propose aujourd'hui d'appeler *rodanogène* le radical hypothétique $Cy^2 S^2$ qui figurerait dans les sulfocyanures, en envisageant toujours ceux-ci comme analogues aux cyanures.

En traçant l'histoire des composés dérivés de l'acide sulfocyanhydrique et des sulfocyanures, nous envisagerons, au contraire, ces combinaisons ainsi que l'acide hypersulfocyanhydrique et les hypersulfocyanures, comme des sulfacides et des sulfosels, analogues à l'acide cyanurique ou à l'acide cyanique.

Métasulfocyanogène.

PARNELL. *Philos. mag.* 3e série, t. XVII, p. 249.
VOELKEL. *Annalen der chem. und ph.*, t. XLIII, p. 74.

4221. M. Parnell a étudié sous ce nom la substance jaune qui se précipite, lorsqu'on fait réagir le chlore sur le sulfocyanure de potassium en dissolution aqueuse. C'est, comme on voit, le corps improprement nommé bisulfure de cyanogène ou sulfocyanogène. M. Parnell assigne au

métasulfocyanogène une formule bien plus compliquée, car, il y trouve :

$$C^{24} Az^{12} S^{12} H^{6} O.$$

M. Vœlkel a examiné de nouveau le métasulfocyanogène de M. Parnell; il a trouvé les mêmes nombres à l'analyse, mais il en a déduit la formule plus simple :

$$C^{16} H^{4} Az^{8} S^{8} O.$$

M. Vœlkel a constaté que l'action du chlore sur le sulfocyanure de potassium produit du chlorure de potassium, du sulfate et du cyanate de potasse; le corps jaune qui se forme en même temps, provient, suivant M. Parnell, de l'action du chlore sur l'acide sulfocyanhydrique mis à nu. On aurait donc :

$$\underbrace{4\,C^{4} Az^{2} H^{2} S^{2}}_{\text{Acide sulfocyanhydrique.}} + H^{2} O + Cl^{6} = \underbrace{C^{16} Az^{8} H^{4} S^{8} O}_{\text{métasulfocyanogène.}} + 5\,Cl^{2} H^{2}.$$

Il est impossible, pour le moment, d'adopter une formule rationnelle, pour représenter la composition du corps jaune.

Le métasulfocyanogène se dissout en totalité, dans une lessive de potasse caustique ; les acides précipitent de cette dissolution un corps jaune qui n'est plus le métasulfocyanogène; c'est l'*acide hydrothiocyanique* de M. Parnell. Cet acide a été peu examiné. Il paraîtrait néanmoins que les *thiocyanures* contiennent 4 équivalents de métal.

La formule probable de l'acide hydrothiocyanique serait :

$$Cy^{10} H^{4} S^{12} + 2\,H^{2} O.$$

Acide sulfocyanique.

Liebig. *Ann. de chim. et de phys.* t. LVI.

4222. Nous décrivons, sous ce nom, l'acide sulfocyanhydrique.

$$Cy^{2} S,\ H^{2} S$$

correspondant à l'acide cyanique hydraté, dont la formule est

$$Cy^{2} O,\ H^{2} O.$$

Au contact des bases, il forme les sulfocyanates dont la formule générale est

$$Cy^2 S + M S.$$

et qui deviennent, par conséquent, analogues aux cyanates.

Cette manière de formuler nous paraît plus fondée que celle qui repose sur l'existence d'un radical inconnu, le sulfocyanogène. Elle est pleinement autorisée par les analogies que présentent l'acide cyanique et l'acide sulfocyanique dans leur mode de décomposition. L'hypothèse du sulfocyanogène ne devient nécessaire que dans le cas où l'on admet la théorie générale des hydracides de Davy, l'acide cyanique se trouvant alors représenté par $Cy^2 O^2, H^2$; l'acide sulfocyanique le serait à son tour, par $Cy^2 S^2, H^2$.

Mais, l'acide sulfocyanique pourrait tout aussi bien être envisagé comme l'analogue de l'acide cyanurique, auquel cas, il conviendrait peut-être de tripler les formules précédentes pour les faire rentrer dans la série du prussianogène, qui comprend les prussiates et l'acide cyanurique.

On serait aisément disposé à adopter ce point de vue, en se rappelant qu'on produit les sulfocyanures, en partant des prussiates, et que la décomposition des sulfocyanures fournit des produits d'une formule plus élevée que les combinaisons de la série cyanique. Ajoutons, que le sulfocyanure d'ammonium, traité par le chlore, donne le chlorure de cyanogène correspondant à l'acide cyanurique.

D'après cette manière de voir, on aurait :

$Cy^6 O^3, 3 H^2 O$ acide prussianique ou cyanurique.
$Cy^6 S^3, 3 H^2 S$ acide sulfoprussianique.
$Cy^6 S^3, 3 M S$ sulfoprussianures.

L'objection la plus fondée que l'on puisse faire à ce dernier point de vue, c'est qu'il n'existe pas de sulfocyanure contenant plus d'un métal. Ainsi, on ne connait pas de sulfocyanure compris dans l'une des formules générales suivantes :

$$Cy^6 S^3, 2 M S, H^2 S.$$
$$\text{ou } Cy^6 S^3, 2 M S, M'S, \text{etc.}$$

M et M' représentant des métaux.

C'est ce motif qui nous a fait hésiter à ranger les sulfocyanures dans la série des prussianates. Nous conserverons donc provisoirement la formule plus simple,

$$Cy^2 S + H^2 S.$$

pour représenter l'acide sulfocyanique.

Cet acide a été isolé par Rink qui l'a étudié le premier, sans en connaître la composition; Porrett l'avait considéré comme formé des éléments de l'acide cyanhydrique et du soufre, et l'avait appelé *acide chyazique sulfuré.*

C'est un liquide incolore, d'une odeur piquante, rougissant fortement le tournesol, et doué d'un goût très acide. Sa densité est de 1,022. Il bout à 105°, et cristallise à — 10°. Versé dans un creuset de platine chauffé au rouge, il est décomposé. Une portion du soufre se sépare et brûle.

En passant au travers d'un tube de porcelaine incandescent, sa vapeur se décompose; on obtient du soufre, de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque, sans dépôt de charbon. Si le tube incandescent renferme de la tournure de fer, il se forme un sulfure de fer, de l'acide hydrocyanique et de l'hydrogène sulfuré.

Traité par l'acide nitrique ou par le chlore, l'acide sulfocyanique se transforme en métasulfocyanogène; en prolongeant l'action, il se fait de l'acide sulfurique et de l'acide cyanique, et par suite du carbonate d'ammoniaque par la destruction de l'acide cyanique au moment même où il prend naissance.

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide sulfocyanique et de chlore liquide, il se manifeste une odeur très prononcée d'acide hydrocyanique, et si l'on fait passer la vapeur dans de l'eau de chaux, on obtient du cyanure de calcium qui donne du bleu de Prusse avec les sels de fer.

Les acides azotique et hypoazotique mettent également de l'acide hydrocyanique en liberté, et transforment tout le soufre en acide sulfurique. Il n'y a que l'acide sulfurique concentré qui en précipite du soufre.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide sulfocyanique avec de l'iode, il est décomposé : il y a formation d'acide hydriodique.

Abandonné à lui-même, l'acide sulfocyanique se décompose peu à peu et forme un liquide brun; il finit par se

produire un dépôt jaune semblable à celui que le chlore détermine dans les sulfocyanures solubles.

L'acide sulfocyanique donne avec les sels de peroxyde de fer une couleur rouge de sang très intense; cette réaction est tellement marquée, que de faibles traces de fer peuvent être rendues sensibles par ce réactif; moins délicat toutefois que le prussiate jaune ou la noix de galles.

Concentré, cet acide occasionne une mort subite à la dose de 2 grammes. S'il est très affaibli et administré à des doses réitérées, il agit sur les organes de la respiration, produit des convulsions et amène lentement la mort. Une très petite quantité de cet acide détermine une gêne de la respiration; dans ce cas, l'acide est rendu par les urines, sans occasionner d'autres inconvénients.

Un chien à qui cet acide avait été administré étendu d'eau, qui l'avait gardé pendant vingt-quatre heures, et qui mourut ensuite, ayant été ouvert, on a pu reconnaître la présence de l'acide dans le sang et surtout dans l'urine.

Ces effets tiennent sans doute à la propriété que possède l'acide sulfocyanique, surtout lorsqu'il est un peu concentré, de fournir de l'acide cyanhydrique en se décomposant, car, par lui-même, l'acide sulfocyanique ne paraît pas de nature à posséder des propriétés toxiques.

On obtient l'acide sulfocyanique en traitant une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium ou sulfocyanate de sulfure de potassium par l'acide phosphorique sirupeux. L'opération s'exécute dans une cornue et l'on soumet le mélange à la distillation; le liquide recueilli dans le récipient est l'acide sulfocyanique. On peut encore l'obtenir en décomposant le sulfocyanure de plomb par l'acide sulfurique étendu et achevant la décomposition par l'hydrogène sulfuré.

Ce dernier procédé fournit de l'acide sulfocyanhydrique étendu; mais ce serait, suivant M. Liebig, le seul procédé pouvant fournir l'acide à l'état de pureté.

Le sulfocyanate de sulfure de potassium, distillé avec l'acide phosphorique sirupeux, donne un produit qui contient toujours un peu d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique et d'acide sulfhydrique. Lorsqu'on essaie de décomposer le sulfocyanate de sulfure de plomb sec par

l'acide sulfhydrique sec, on obtient un liquide laiteux, qui est probablement l'acide sulfocyanique pur, mais qui se décompose presque instantanément, comme on le verra plus bas.

L'acide sulfocyanhydrique a été rencontré par Gmelin dans l'eau distillée des graines des crucifères et dans la salive de l'homme et des moutons.

Sulfocyanures ou sulfocyanates de sulfures.

4223. En envisageant l'acide sulfocyanique comme correspondant à l'acide cyanique, et en lui attribuant la formule Cy^2S, H^2S, les combinaisons qui prendront naissance par le contact de cet acide et des oxydes métalliques, seront représentées par la formule générale

$$Cy^2S + MS.$$

Il est vrai que plusieurs sulfocyanures métalliques sont décomposés par l'acide sulfhydrique et donnent un sulfure du métal; tandis que les combinaisons de la chimie minérale, connues sous le nom de sulfosels, n'éprouvent de la part de l'acide sulfhydrique aucune action.

Mais, dans les sulfocyanures, le sulfure métallique joue le rôle de base, tandis qu'il joue le rôle d'acide dans les sulfosels de la chimie minérale.

M. Vœlkel fait remarquer, en outre, que les sulfocyanures métalliques qui ne sont pas attaqués à froid par les acides étendus, contiennent précisément les métaux dont les sulfures ne sont pas attaquables eux-mêmes dans ces circonstances. Tels sont les sulfocyanures de cuivre, de plomb et d'argent. Les sulfocyanures des métaux dont les sulfures sont attaquables par les acides étendus d'eau, éprouvent au contraire, de la part de ces acides une décomposition qui met l'acide sulfocyanique en liberté.

Les sulfocyanures métalliques s'obtiennent, soit en traitant directement les oxydes par l'acide sulfocyanique, soit en fondant ensemble un prussianoferrure alcalin et du soufre, soit encore en calcinant un polysulfure alcalin dans un courant de cyanogène.

Les sulfocyanures insolubles peuvent s'obtenir par la voie des doubles décompositions au moyen des sulfocya-

nures solubles. Ces derniers ont tous la propriété de colorer en rouge de sang les sels de sesquioxyde de fer.

Les sulfocyanures alcalins, pourvu qu'ils soient desséchés, résistent à une chaleur rouge. Les sulfocyanures métalliques, chauffés à l'abri du contact de l'air, fournissent généralement de l'azote, du sulfure de carbone et un sulfure métallique. La plupart des sulfocyanures sont solubles dans l'eau; ceux de potassium, de calcium et de cobalt sont même solubles dans l'alcool. Tous les sulfocyanures solubles peuvent s'unir au cyanure de mercure pour constituer des combinaisons doubles susceptibles de cristalliser.

4224. *Sulfocyanure de potassium.* Le sulfocyanure de potassium s'obtient, en chauffant du prussianoferrure jaune de potassium, privé de son eau de cristallisation, avec de la fleur de soufre. On emploie 2 parties de prussianoferrure anhydre pour 1 de soufre : on les mélange intimement et on entretient le mélange, à la température du rouge obscur, dans un vase en fer. Il se forme du sulfocyanure de potassium, du sulfure de carbone et de l'azote. Pour retirer le sulfocyanure de potassium, il suffit de traiter le résidu par l'alcool; la dissolution alcoolique fournit le sulfocyanure par l'évaporation. Si la température n'avait pas été assez élevée, la masse contiendrait du sulfocyanure de fer. Dans ce cas, on la traite par l'eau et on ajoute du carbonate de potasse à la liqueur qui précipite le fer à l'état d'oxyde, et qui transforme le sulfocyanure de fer en sulfocyanure de potassium; on filtre et on évapore la liqueur filtrée; le sulfocyanure cristallise. S'il contient du carbonate de potasse, on traite les cristaux par l'alcool, qui ne dissout que le sulfocyanure de potassium.

Ce sel cristallise en prismes allongés incolores et qui ne contiennent point d'eau. Sa saveur est celle du nitre; il est déliquescent à l'air humide. L'alcool bouillant le dissout en forte proportion. Sa formule est

$$Cy^2 S + KS.$$

Sulfocyanure d'ammonium. On obtient ce composé en saturant l'acide sulfocyanique par l'ammoniaque, et évaporant la liqueur à une douce chaleur. On obtient ainsi une masse saline déliquescente, qui est la combinaison ammoniacale de l'acide sulfocyanique. Chauffé à une tem-

pérature plus élevée, ce sel laisse dégager de l'ammoniaque, puis du sulfure de carbone et du sulfocarbure ammoniacal. Si la température n'a pas été trop élevée, il reste pour résidu un mélange de *mélam* et de *mellon*.

Sulfocyanure de plomb. S'obtient par double décomposition en versant une dissolution de sulfocyanure de potassium dans une dissolution d'acétate de plomb; lorsque les liqueurs employées sont concentrées, il se dépose du sulfocyanure de plomb $Cy^2 S, Pb S$ sous forme de cristaux jaunes brillants. L'eau bouillante les décompose en acide sulfocyanique et sulfocyanure de plomb basique.

Sulfocyanure de plomb basique. On l'obtient en précipitant le sulfocyanure de potassium par l'acétate de plomb tribasique; c'est une poudre d'un blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau.

Ce sel a pour formule $Cy^2 S, Pb S + Pb O$.

Protosulfocyanure de mercure. On l'obtient en précipitant de l'azotate de protoxyde de mercure par le sulfocyanure de potassium. Il faut employer des liqueurs étendues. Le précipité que l'on obtient est pulvérulent, jaune citron, insipide, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. L'eau bouillante le décompose en mercure métallique et en bisulfocyanure de mercure.

Lorsqu'on soumet le protosulfocyanure de mercure à un courant d'acide sulfhydrique dans un tube de verre horizontal, il se décompose en sulfure de mercure et en un produit qui distille par la chaleur et se condense en gouttelettes huileuses. Cette substance qui est probablement l'acide sulfocyanique pur, se décompose rapidement, ainsi que M. Wœhler l'a observé. Elle se prend en petits cristaux, qui se détruisent eux-mêmes bientôt, en dégageant de l'acide cyanhydrique, et se transforment en une masse jaune orangé insoluble dans l'eau. Cette substance est de l'acide hypersulfocyanique $Cy^2 S^3 H^2$.

Le protosulfocyanure de mercure renferme $Cy^2 S + Hg^2 S$.

Bisulfocyanure de mercure. On l'obtient en neutralisant exactement l'acide sulfocyanique par le bioxyde de mercure; il faut éviter de dépasser ce terme, sans quoi on aurait du protosulfocyanure mélangé. Le bisulfocyanure

qui est soluble se dépose peu à peu en cristaux par l'évaporation spontanée. Nous avons vu que ce sel prend également naissance par la décomposition du protosulfocyanure de mercure sous l'influence de l'eau bouillante. L'ammoniaque produit dans la dissolution du bisulfocyanure de mercure un précipité jaune; ce précipité ne dégage point d'ammoniaque sous l'influence d'une lessive de potasse bouillante. Il détonne à 180 degrés. Claus l'envisage comme une combinaison de bisulfocyanure de mercure et de bioxyde de ce métal. D'après Gundlach, ce composé serait représenté par la formule $Cy^2 S^2 Hg + 3 Hg O$.

Le bisulfocyanure de mercure bien desséché se transforme par l'action de la chaleur en sulfure de carbone, en bisulfure de mercure et en mellon.

Le bisulfocyanure de mercure renferme $Cy^2 S + Hg S$.

Acide hypersulfocyanique.

Woehler.
Woskresensky.
Voelkel, *Annalen der chemie und pharmacie*, t. 43, p. 74.

4225. Nous désignerons, sous ce nom, le produit de la décomposition de l'acide sulfocyanique découvert par M. Wœhler.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur du sulfocyanure de potassium fondu, l'acide sulfocyanique qui tend à se produire, se décompose en sulfure de carbone, en acide cyanhydrique et en une matière jaune insoluble dans l'eau. Cette substance se dissout dans l'alcool bouillant et s'en précipite par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune pâle.

D'après l'analyse de M. Woskresensky, la formule brute de cette substance serait $C^4 Az^2 S^3 H^2$; elle contiendrait par conséquent 1 atome de soufre de plus que l'acide sulfocyanique. M. Vœlkel a repris l'examen de cette substance et a confirmé par ses analyses la composition ci-dessus. Il lui attribue d'ailleurs la formule rationnelle suivante :

$$Cy^2 S^2, H^2 S.$$

Ce qui en fait un sulfacide correspondant à un degré

d'oxydation inconnu du cyanogène, l'acide hypercyanique (Cy^2O^2, H^2O) dont l'analogie peut faire pressentir la découverte. Abstraction faite des produits accidentels de la décomposition, M. Vœlkel exprime la production de l'acide hypersulfocyanique par la réaction suivante :

$$3(Cy^2 S, H^2 S) = 2(Cy^2 S^2, H^2 S) + Cy^2 H^2.$$

L'acide hypersulfocyanique fournit des hypersulfocyanures dont la formule générale est :

$$Cy^2 S^2, M S.$$

L'hypersulfocyanure de plomb a été analysé et s'accorde avec cette formule.

M. Vœlkel indique la méthode de préparation suivante, comme la plus favorable pour obtenir l'acide hypersulfocyanique.

On prend une dissolution aqueuse de sulfocyanure de potassium saturée à la température ordinaire, et l'on y ajoute six ou huit fois son volume d'acide chlorhydrique concentré; on abandonne le tout pendant 24 heures. Bientôt, la liqueur se prend en bouillie et il se développe des aiguilles cristallines qu'on lave à l'eau froide, qui dissout à peine l'acide hypersulfocyanique. On purifie celui-ci par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther.

Pour prouver que la constitution de cet acide et de ses combinaisons est conforme aux formules que nous avons rapportées, M. Vœlkel fait remarquer que l'acide hypersulfocyanique précipite certaines dissolutions salines métalliques, par exemple le sulfate de cuivre, en mettant à nu l'acide sulfurique. Cependant, l'acide hypersulfocyanique est un acide assez faible, que l'acide acétique peut déplacer de ses combinaisons. Si l'on cherche quelles sont les dissolutions métalliques qui sont ainsi précipitées, on reconnaît que ce sont précisément celles qui renferment des métaux que l'acide sulfhydrique lui-même peut précipiter en présence d'un acide libre.

Ainsi, l'acide hypersulfocyanique se comporte comme les combinaisons de cyanogène et d'hydrogène sulfuré qui précipitent aussi certains sels métalliques.

En précipitant l'acétate neutre de plomb par l'acide hy-

persulfocyanique dissous dans l'eau acidulée, on obtient l'hypersulfocyanure de plomb, dont la formule est représentée par $Cy^2 S^2, Pb S$.

C'est une substance pulvérulente d'une couleur jaunâtre. Lorsque la précipitation a lieu par le sous-acétate de plomb, il se forme un sel basique dont la constitution est représentée par la formule

$$2 (Cy^2 S^2, Pb S) + Pb O.$$

Les sels de bioxyde de mercure, de bioxyde de cuivre et de protoxyde d'étain sont précipités en jaune; le bichlorure de platine en jaune brun.

COMBINAISONS SULFURÉES DIVERSES DU CYANOGÈNE.

4226. Il existe deux combinaisons qui résultent de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le cyanogène. L'une de ces combinaisons a été découverte par M. Gay-Lussac, l'autre par M. Wœhler. Nous les placerons dans cet appendice aux combinaisons du cyanogène, bien qu'il soit possible et même probable que ces composés sortent de la série de ce radical.

Combinaison de M. Gay-Lussac. On l'obtient en mêlant du cyanogène et de l'hydrogène sulfuré gazeux dans le rapport de 2 volumes du premier gaz à 3 du second; en ajoutant au mélange une petite quantité d'eau, tout se dissout, et par l'évaporation, il se dépose des aiguilles jaunes. La dissolution aqueuse ne précipite pas les sels de plomb. La formule brute de ce composé est

$$C^8 Az^4 H^6 S^3$$

dans lequel on pourrait voir $2 Cy^2 + 3 H^2 S$.

M. Vœlkel a fait voir qu'on peut envisager ce composé, comme de l'allantoïne, dont l'oxygène aurait été remplacé par du soufre.

Combinaison de M. Wœhler. Elle s'obtient en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de cyanogène. Il se dépose bientôt des cristaux jaune-orange.

Ces cristaux qui sont insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'eau bouillante, sont au contraire très solubles dans l'alcool; ils se dissolvent à froid dans les alcalis; les acides les séparent de cette dissolution. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution au contraire, il y a

décomposition; il se fait un sulfure et un sulfocyanure alcalin. La dissolution de ces cristaux précipite la plupart des dissolutions métalliques.

L'examen de cette substance a été repris par M. Vœlkel; qui lui assigne la formule

$$C^4\,Az^2\,H^2\,S + H^2\,S$$

Elle peut former avec le plomb la combinaison

$$C^4\,Az^2\,H^2\,S + Pb\,S.$$

Sous-sulfure de cyanogène.

LASSAIGNE. *Ann. de chim. et de phys.* t. XXXIV, p. 197.

Cette substance obtenue par M. Lassaigne, en traitant le cyanure de mercure par le perchlorure de soufre, et à laquelle il avait attribué la composition $4Cy^2 + S$, paraît être une combinaison de chlorure de cyanogène et de chlorure de soufre.

Ce corps est blanc, solide, cristallisable en lames rhomboïdales, volatil à une basse température. Son odeur est piquante et rappelle celle du chlorure de cyanogène.

Au contact de l'eau, cette substance se décompose; l'eau devient acide et colore en rouge les sels de peroxyde de fer.

La proportion de soufre, seul élément dosé dans l'analyse de M. Lassaigne, est de 24 pour 100.

Combinaison de M. Zeise. M. Zeise a obtenu une combinaison cristalline; en faisant réagir des dissolutions alcooliques de sulfure de carbone et d'ammoniaque. Cette combinaison contient de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanique. Sa formule brute est $Cy^2\,S^3\,H^4$.

MELLON.

4227. Ce composé se présente sous la forme d'une poudre jaune citron; il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acide nitrique et les alcalis caustiques le transforment en d'autres produits. Soumis à l'action d'une température élevée, il se détruit en fournissant 3 volumes de cyanogène et un volume d'azote. D'après M. Liebig, il se combine avec les métaux pour former les mellonures; ceux-ci, décomposés par un acide, laissent déposer de l'acide mellonhydrique.

M. Liebig considère donc, mais probablement à tort, le mellon comme un radical fonctionnant à la manière du cyanogène. Il le représente par la formule

C^{12}........	450,0	39,5
Az^{8}........	708,2	60,7
	1158,2	100,0

Par l'ébullition avec l'acide azotique, le mellon se change en acide cyanilique.

Ce composé s'obtient en distillant le sulfocyanogène à une chaleur rouge; il se dégage un mélange de soufre et de sulfure de carbone; le mellon reste comme résidu.

Acide mellonhydrique. Ce composé a été découvert par M. Gmelin; il se sépare en décomposant une dissolution de mellonure de potassium par l'acide chlorhydrique étendu. On l'obtient sous la forme d'un précipité blanc gélatineux, qui par la dessiccation prend une teinte jaune; sous cette forme, il retient une certaine quantité d'eau. Ses propriétés n'ont pas été étudiées. M. Liebig lui attribue, mais à tort, la formule

$$C^{12} Az^{8} H^{2}.$$

4228. *Mellonures.* L'acide mellonhydrique, en réagissant sur les oxydes ou sur leurs carbonates, donne naissance aux mellonures métalliques, soit qu'on opère par voie sèche, soit qu'on opère par voie humide.

Les mellonures de potassium, de sodium et de lithium se dissolvent dans l'eau; ceux qui sont formés par les terres alcalines, les terres et les oxydes métalliques, y sont insolubles.

Le mellonure de potassium peut s'obtenir en projetant du mellon dans du sulfocyanure de potassium fondu, et maintenu à une chaleur rouge, tant qu'il se dégage du soufre et du sulfure de carbone.

Le résidu de cette opération se dissout dans l'eau bouillante; cette liqueur abandonnée au refroidissement, laisse déposer le mellonure de potassium sous forme cristalline.

On peut encore l'obtenir, en fondant un mélange de 5 parties de beurre d'antimoine et de 8 de sulfocyanure de potassium, et dissolvant la masse fondue dans l'eau bouillante, quand tout dégagement de soufre et de sulfure de carbone a cessé.

Une dissolution aqueuse étendue l'abandonne cristallisé sous forme d'aiguilles fines, incolores. Les cristaux retiennent de l'eau de cristallisation qu'ils abandonnent à une température plus élevée, en formant une masse transparente, vitreuse et jaunâtre.

La dissolution de ce sel précipite les dissolutions salines des métaux proprement dits.

Ce composé est représenté, suivant M. Liebig, par la formule $C^{12} Az^8, K$.

Les autres mellonures n'ont pas été étudiés.

4229. D'après les observations récentes de M. Gerhardt, le mellon ne jouerait pas le rôle d'un radical, comme le suppose M. Liebig. Il se dissout en effet dans la potasse sans dégager d'oxygène; l'acide acétique précipite de la dissolution des flocons blancs qui, desséchés, renferment de l'oxygène au nombre de leurs éléments : c'est l'acide appelé hydromellonique par Gmelin.

D'après M. Gerhardt, le mellon, sous l'influence de la potasse, fixe les éléments de l'eau en formant de l'acide mellonique à la manière du camphre, lorsque celui-ci se transforme en acide campholique de Delalande. L'acide mellonique aurait donc pour formule :

$$C^{12} Az^8 H^4 O^2,$$

et le mellonure, ou plutôt le mellonate de plomb :

$$C^{12} Az^8 H^2 Pb O^2_4.$$

CHAPITRE XX.

ACIDE URIQUE ET SES DÉRIVÉS.

4230. L'acide urique, déjà étudié par M. le docteur Prout, est devenu entre les mains de MM. Wœhler et Liebig, le point de départ d'une multitude de combinaisons intéressantes dont nous allons offrir, d'abord, le tableau sommaire, avant de les étudier plus en détail. On suivra mieux, de la sorte, les relations qui lient ces corps entre eux et qui souvent sont fort compliquées.

L'*urée*, $C^4 Az^4 H^8 O^2$, est une base faible qui reparaît sans cesse dans les réactions de ces divers corps. Elle ne

s'unit aux acides, comme l'ammoniaque, qu'avec le concours d'un équivalent d'eau.

L'*acide oxalurique* $C^4 Az^4 H^8 O^2, C^8 O^6$ que nous retrouverons plus loin comme un des produits de l'oxydation avancée de l'acide urique, peut, comme on voit, se représenter par un équivalent d'urée et deux équivalents d'acide oxalique anhydre. On se ferait une idée de sa génération en se représentant du bioxalate d'urée, qui aurait perdu deux équivalents d'eau.

L'*acide cyanoxalique*, $C^4 O^2$, se représenterait par de
$C^4 Az^2$
l'acide oxalique dans lequel un équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent de cyanogène. Ce corps n'a pas été isolé.

L'*acide urique*, $C^4 Az^4 H^8 O^2$, $C^8 O^4$, correspondrait à
$C^8 Az^4$
l'acide oxalurique, les deux équivalents d'acide oxalique s'y trouvant remplacés par deux équivalents d'acide cyanoxalique.

La formule de l'acide urique se trouve donc représentée par $C^{20} Az^8 H^8 O^6$. Nous la doublerons pour la commodité des calculs suivants et nous représenterons l'acide urique, par $C^{40} Az^{16} H^{16} O^{12}$.

L'*oxyde xanthique*, $C^{40} Az^{16} H^{16} O^8$, sera donc de l'acide urique moins de l'oxygène, l'existence de ce corps ne s'accorde pas bien avec la formule rationnelle que nous venons de supposer pour l'acide urique; elle se comprendrait mieux en disant que l'acide urique et l'oxyde xantique sont des degrés d'oxydation divers d'un radical commun :

$C^{40} Az^{16} H^{16}$ radical.
$C^{40} Az^{16} H^{16} O^8$ oxyde xanthique.
$C^{40} Az^{16} H^{16} O^{12}$ acide urique.

L'*allantoïne*, $C^{24} Az^{12} H^{18} O^9$, s'accorde au contraire très bien avec cette formule, car elle se représente par de l'acide urique, qui aurait perdu deux équivalents d'acide cyanoxalique et gagné un équivalent d'eau. $C^{40} Az^{16} H^{16} O^{12} - C^{16} Az^4 O^4 + H^2O = C^{24} H^{12} H^{18} O^9$. L'allantoïne représenterait donc deux équivalents d'acide cyanoxalique, deux équivalents d'urée et un équivalent d'eau.

L'*acide allanturique*, $C^{20} Az^8 H^{10} O^7$, viendrait égale-

ment la confirmer, car il se représenterait par de l'allantoïne qui aurait perdu un équivalent d'urée et gagné deux équivalents d'eau, savoir : $C^{20} Az^{8} H^{10} O^{7} - C^{4} Az^{4} H^{8} O^{2} + H^{4} O^{2} = C^{20} Az^{8} H^{10} O^{7}$, qui avec deux nouveaux équivalents d'eau constitue l'acide hydraté $C^{20} Az^{8} H^{14} O^{9}$.

La *murexide,* $C^{20} Az^{8} H^{10} O^{7}$, pourrait se représenter comme un isomère de l'acide allanturique anhydre.

L'*alloxane,* $C^{16} Az^{4} H^{8} O^{10}$, nous offrirait le résultat d'un nouveau départ, car elle se représente par de l'acide allanturique qui aurait perdu le second équivalent d'urée, en gagnant trois équivalents d'eau et deux équivalents d'oxygène. Il reste donc dans l'alloxane le groupe $C^{16} Az^{4} O^{4}$, qui constitue l'acide cyanoxalique anhydre. En y ajoutant $H^{8} O^{4}$, on en ferait de l'acide cyanoxalique hydraté, mais l'intervention de O^{2} fait passer le corps à un autre type.

L'*acide alloxanique,* $C^{16} Az^{4} H^{8} O^{10}$, constitue évidemment une simple modification isomérique de l'alloxane.

L'*alloxantine*, $C^{16} Az^{4} H^{8} O^{10}, H^{2}$, peut être regardée comme un véritable hydrure d'alloxane. Cette manière de voir placerait l'alloxane parmi les corps disposés à jouer le rôle de radicaux et propres à fonctionner à la manière de l'oxygène.

L'*acide thionurique,* $C^{16} Az^{4} H^{8} O^{10}, 2 S O^{2}, Az^{2} H^{6}$, semble propre à confirmer ce point de vue, car on y voit figurer l'acide sulfureux dont on connaît la tendance à s'emparer de l'oxygène ou des corps analogues pour constituer de nouveaux acides. Ce corps pourrait être envisagé toutefois, comme renfermant de l'acide sulfurique et de l'uramile ou un isomère de ce dernier corps.

L'acide mycomélique. $C^{16} Az^{8} H^{10} O^{5}$ représente de l'alloxane qui aurait perdu 5 équivalents d'eau et gagné 2 équivalents d'ammoniaque.

$$C^{16} Az^{4} H^{8} O^{10} + Az^{4} H^{12} = C^{16} Az^{8} H^{10} O^{5} + H^{10} O^{5}$$

L'acide mésoxalique $C^{6} H^{4} O^{6}$ ou $C^{12} H^{8} O^{12}$ peut se dériver de l'alloxane qui aurait perdu 1 équivalent d'urée, en décomposant 4 équivalents d'eau.

$$C^{16} Az^{4} H^{8} O^{10} + H^{8} O^{4} = C^{12} H^{8} O^{12} + C^{4} Az^{4} H^{8} O^{2}$$

Ces deux corps prennent naissance, à la fois, par la réaction de l'ammoniaque sur l'alloxane.

L'uramile se prépare au moyen de l'acide thionurique, et il suffit de comparer les deux formules pour voir que cet

acide perd $2 S O^3, H^2 O$ pour laisser l'uramile $C^{16} Az^6 H^{10} O^6$.

L'acide uramilique se dérive, à son tour, de l'uramile, en doublant la formule, ajoutant 3 équivalents d'eau et soustrayant 1 équivalent d'ammoniaque, ce qui donne $C^{32} Az^{12} H^{20} O^{12} + H^6 O^3 - Az^2 H^6 = C^{32} Az^{10} H^{20} O^{15}$.

L'acide dialurique enfin, parmi les composés bien définis de cette série, se rattache également à l'alloxane, d'où il dérive par voie de réduction. Il renferme, en effet, $C^{16} Az^4 H^8 O^8$ et peut être considéré comme de l'alloxane, qui aurait perdu 2 équivalents d'oxygène.

L'acide parabanique, $C^{12} Az^4 H^4 O^6$, dérive de l'alloxane, qui aurait perdu 2 équivalents d'acide carbonique et 2 équivalents d'eau, et qui aurait gagné 2 équivalents d'oxygène.

L'acide parabanique, en fixant 2 équivalents d'eau, sous l'influence des alcalis, se convertit immédiatement en acide oxalurique $C^{12} Az^4 H^8 O^8$.

En décomposant les formules de ces deux acides,

$C^4 Az^4 H^8 O^2, C^8 O^6$ acide oxalurique.
$C^4 Az^4 H^4 O^2, C^8 O^4$ acide parabanique.

on voit facilement que si le premier peut être considéré comme renfermant de l'urée et de l'acide oxalique, le second ne peut plus contenir d'urée et devrait renfermer un isomère de l'oxyde de carbone, analogue au radical formique.

On se ferait du reste une plus juste idée de ces corps en écrivant :

Bioxalate d'urée... $C^{12} Az^4 H^{12} O^{10} - H^4 O^2 =$
Acide oxalurique.. $C^{12} Az^4 H^8 O^8 - H^4 O^2 =$
Acide parabanique. $C^{12} Az^4 H^4 O^6$

Et par analogie :

Bicyanoxalate d'urée. $C^{20} Az^8 H^{12} O^8 - H^2 O =$
Acide allanturique... $C^{20} Az^8 H^{10} O^7 - H^2 O =$
Acide urique........ $C^{20} Az^8 H^8 O^6$

Bien entendu que dans cet exposé rapide, nous avons négligé nombre d'équations qui établissent entre ces divers corps des rapports curieux et importants ; mais, on les trouvera dans le développement des articles qui suivent.

ACIDE URIQUE.

Schéele, *Mémoires.*
Bergman, *id.*
Pearson, *Ann. de chim.*, t. 26, p. 113.
Fourcroy et Vauquelin, *Ann. de chim.*, t. 30, p. 58.
Prout, *Ann. de chim.*, t. 96, p. 55. — *Ann. de chim. et de phys.*, t. 11, p. 48.
Wollaston, *Transact. philosoph.*
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 56.
Woehler et Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 68, p. 225.
Fritsche, *Ann. der chem. und pharm.*, t. 28, p. 232, et t. 29, p. 331.

4231. La découverte de l'acide urique est due à Schéele, qui désigna cet acide sous le nom d'acide lithique.

Sa composition, d'après les analyses de MM. Wœhler et Liebig, est représentée par la formule.

$$C^{20}\,H^{8}\,Az^{8}\,O^{6}$$

qui donne :

C^{20}......	764,35	36,00
Az^{8}.....	708,16	33,37
H^{8}......	49,91	2,36
O^{6}......	600,00	28,27
1 atome acide urique..	2122,43	100,00

Cette composition est aussi celle de l'acide urique à l'état de combinaison dans les sels qu'il forme avec les bases : il s'unit, en effet, à ces dernières sans abandonner d'eau de constitution, circonstance tout à fait anomale dans l'histoire des acides organiques. Nous verrons plus loin comment on peut se rendre compte de cette circonstance.

L'acide urique fait partie de la sécrétion urinaire d'un grand nombre d'animaux. A l'état normal, on le rencontre toujours en petite quantité dans l'urine de l'homme ; il se dépose ordinairement sous la forme d'une poudre jaune ou jaune rougeâtre, lorsque l'urine se refroidit.

Une production exagérée d'acide urique détermine dans les reins ou dans la vessie la formation de calculs dus au peu de solubilité de cet acide. Il s'y retrouve, soit à l'état

libre, soit plus rarement à l'état de combinaison avec l'ammoniaque. Presque tous les calculs du rein chez l'homme sont formés exclusivement d'acide urique. Il en est de même du noyau des calculs de la vessie. Mais, ces premiers dépôts deviennent des centres d'attraction autour desquels viennent se grouper à leur tour les phosphates terreux et les divers sels minéraux ou à base minérale que l'urine contient ou qui se forment dans ce liquide par double décomposition.

Uni à la soude, l'acide urique constitue les concrétions, qui se déposent dans les articulations des goutteux ; sa présence y a été reconnue par Wollaston.

L'acide urique est donc sécrété par l'homme ; mais, il l'est bien plus essentiellement par les oiseaux, les serpents, les sauriens, les mollusques gastéropodes et les insectes.

La substance blanche qui caractérise les excréments des oiseaux est en grande partie formée d'acide urique. Ainsi, le *guano* que l'on rencontre à la surface de plusieurs îlots de la mer du Sud, et qui est exploité comme engrais, n'est pour ainsi dire que de l'urate d'ammoniaque provenant d'excréments d'oiseaux.

Les urines blanches et boueuses rendues par les serpents contiennent une quantité considérable d'acide urique. Brugnatelli l'a rencontré dans les excréments des vers à soie, et Robiquet dans les cantharides.

Au point de vue de la physiologie, l'étude de l'acide urique offre donc de l'importance. Cet acide doit être envisagé comme le produit d'une combustion moins avancée que l'urée qui, on le sait, est l'un des derniers termes de la combustion des matières azotées assimilables, puisqu'elle est pour ainsi dire représentée par de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Il faut donc s'attendre à voir l'acide urique se développer de préférence chez les animaux à sang froid, c'est à dire chez ceux qui dans un temps donné développent beaucoup moins de chaleur que les animaux dits à sang chaud. Néanmoins, chez ces derniers l'acide urique pourra apparaître en quantité assez notable, sous l'influence d'une alimentation azotée surabondante et par le défaut de mouvement ; en un mot, dans toutes les conditions où la quantité de carbone brûlé dans un temps

donné et pour une même dose d'aliments ingérés, vient à décroître.

Les effets que nous venons de citer s'accomplissent fréquemment sous nos yeux chez l'homme. Une sage thérapeutique avait même prescrit le régime destiné à combattre le danger d'une production exagérée d'acide urique, avant que l'application raisonnée de la chimie à la physiologie eût éclairé ces phénomènes. Les prescriptions des médecins sont, en effet, l'exercice, la diète et l'ingestion des carbonates alcalins.

Sous l'influence d'un régime alimentaire insuffisant et à la suite d'un exercice immodéré, de marches forcées, par exemple, on a constaté, en effet, l'existence de phénomènes inverses et très remarquables. Non seulement, l'acide urique cesse de se produire; mais l'urine, acide ordinairement, devient alors alcaline.

Le fait de la présence de l'acide urique dans les excréments des oiseaux qui possèdent une température propre très élevée, pourrait au premier abord sembler en contradiction avec les principes que nous venons de poser; mais, on pourra s'expliquer cette anomalie apparente, en se rappelant que le sang des oiseaux charrie proportionnellement bien plus de matériaux solides destinés à la combustion que le sang de la plupart des mammifères.

4232. L'acide urique s'extrait avec facilité des calculs urinaires de l'homme ou des excréments des serpents : il suffit de traiter ces matières, préalablement broyées, par une lessive faible de potasse ou de soude, en opérant à chaud; la liqueur filtrée fournit un précipité d'acide urique, lorsqu'on y ajoute un excès d'acide hydrochlorique. Le précipité offre d'abord des flocons qui se contractent ensuite, peu à peu, et qui affectent alors l'aspect de petites paillettes brillantes. Lorsqu'on tient à l'avoir bien pur, le mieux est de préparer d'abord de l'urate de potasse cristallisé; on précipite ensuite l'acide urique de la dissolution bouillante et saturée du sel de potasse, au moyen de l'acide hydrochlorique. On le lave et on le dessèche.

Lorsqu'on veut extraire l'acide urique des excréments d'oiseaux, de ceux des pigeons par exemple, excréments où l'acide urique est accompagné d'autres matières, on conseille, dans ce cas, d'employer le borax comme dissol-

vant. De cette façon, on ne dissout presque pas de matières animales étrangères.

L'acide urique obtenu par ces procédés est solide, blanc, insipide, inodore; il cristallise en paillettes satinées; exposés à 100° ces cristaux n'éprouvent aucune perte de poids.

M. Fritsche a remarqué récemment que l'acide urique peut cristalliser en retenant de l'eau de cristallisation. Lorsqu'on précipite un urate alcalin par un acide et qu'on expose la dissolution dans un endroit froid, l'acide urique se dépose à l'état de cristaux blancs pailletés de quelques millimètres de long. Ces cristaux perdent rapidement leur eau à la température ordinaire. La perte d'eau correspond à 2 atomes ou à 17,5 pour 100.

L'acide urique joue le rôle d'un acide très faible.

L'eau à la température de 15° ne dissout que la 1720me partie de son poids d'acide urique; la liqueur rougit à peine le tournesol ; à la température de l'ébullition, elle en prend la 1150me partie, et le dépose par le refroidissement sous forme d'écailles cristallines; l'alcool n'en dissout pas la moindre trace. L'acide sulfurique concentré dissout l'acide urique; ce dernier se sépare, quand on étend la liqueur d'eau.

Lorsqu'on soumet l'acide urique à l'action de l'acide nitrique, il s'y dissout avec effervescence; les produits qui prennent naissance sont nombreux et complexes; ils varient avec le degré de concentration de l'acide et avec la température ; ils seront examinés plus loin. La liqueur provenant de l'action de l'acide urique sur l'acide nitrique, étant concentrée, jouit de la propriété de développer une couleur rouge pourpre, lorsqu'on la traite par l'ammoniaque. Cette réaction est tout à fait caractéristique, et l'on y a constamment recours, lorsqu'on veut reconnaître la présence de l'acide urique. Nous nous bornons à la signaler pour le moment; nous reviendrons sur les réactions chimiques qui s'accomplissent dans cette circonstance.

Lorsqu'on expose l'acide urique avec un peu d'eau à une température de 100°, en ayant soin d'opérer dans un tube scellé à la lampe, il se liquéfie; par le refroidissement, cette liqueur se prend en une masse gélatineuse jaunâtre; retirée du tube, cette matière se dissout dans l'eau à froid et à chaud. Les alcalis en dégagent de l'ammoniaque, et

les acides y font naître un précipité gélatineux : traitée par l'acide nitrique, elle fournit au contact de l'ammoniaque la même coloration pourpre que l'acide urique.

Soumis à la distillation sèche dans une cornue de verre, l'acide urique sec se décompose; il ne passe aucune matière condensable à l'état liquide dans le récipient. Les gaz sont peu abondants, ainsi que le résidu charbonneux que l'on trouve dans la cornue; on sent une odeur prononcée d'acide cyanhydrique. Le sublimé jaunâtre est en grande partie cristallin; il consiste en urée dont la présence est due à la formation du cyanate d'ammoniaque qui se développe, et en cyamélide ou acide cyanurique insoluble. Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide urique fournit du carbonate de potasse, du cyanate de potasse et du cyanure de potassium.

Mais, presque toutes les réactions que nous venons d'énumérer sont le résultat d'une décomposition assez avancée de l'acide urique. Arrêtons-nous maintenant à une réaction importante qui s'effectue sous l'influence de forces oxydantes peu énergiques et qui a paru de nature à jeter un jour très vif sur la constitution même de l'acide urique.

4233. En chauffant, jusqu'à l'ébullition, de l'eau tenant en suspension de l'acide urique à l'état de bouillie claire, et en y ajoutant, peu à peu, de l'oxyde puce de plomb en poudre fine, il se dégage de l'acide carbonique avec effervescence. La masse s'épaissit et la coloration du peroxyde disparaît; on continue la réaction, en ajoutant de l'eau et de l'oxyde puce, tant qu'il y a décoloration. La liqueur filtrée dépose des cristaux blancs formés par l'allantoïne que Vauquelin avait découverte dans l'eau de l'*amnios* de la vache. Les eaux mères épuisées d'allantoïne, fournissent de l'urée cristallisée; enfin, le sel de plomb qui prend naissance n'est autre que de l'oxalate de plomb. D'après l'analyse de l'allantoïne et la détermination de sa capacité de saturation exécutées par MM. Wœhler et Liebig, la réaction qui précède s'explique facilement, en admettant que l'urée préexiste dans l'acide urique.

Si d'un équivalent d'acide urique	$C^{20}\ H^{8}\ Az^{8}\ O^{6}$
on retranche un équivalent d'urée	$C^{4}\ H^{8}\ Az^{4}\ O^{2}$
il reste	$C^{16}\ Az^{4}\ O^{4}$

qui représentent les éléments de 2 équivalents de cyanogène et de 2 équivalents du radical oxalique. Cette dernière combinaison ne pouvant exister isolée, fournit, sous l'influence de l'oxygène et de l'eau, de l'acide oxalique et de l'allantoïne en vertu de l'équation suivante :

$$(C^8 Az^4 + C^8 O^4) + 3 H^2 O + O^2 = \underset{\text{Allantoïne}}{C^8 Az^4 H^6 O^3} + \underset{\text{Ac. oxalique.}}{C^8 O^6}$$

L'acide carbonique qui se dégage est un produit secondaire qui résulte de la décomposition de l'oxalate de plomb.

MM. Wœhler et Liebig s'appuient principalement sur cette réaction pour envisager l'acide urique comme une combinaison qui renferme de l'urée toute formée et unie au composé hypothétique $C^8 Az^2 O^2$, désigné plus haut sous le nom d'*acide cyanoxalique.*

On aurait donc la formule rationnelle

$$2 Ul + C^4 H^8 Az^4 O^2$$

pour représenter l'acide urique en désignant par Ul l'équivalent de l'acide cyanoxalique.

L'acide urique deviendrait ainsi une espèce de sel acide d'urée pouvant se combiner avec un équivalent de base minérale pour constituer les urates.

On pourrait faire, à cette manière de voir, l'objection que l'urée, en se combinant avec les acides, fixe toujours les éléments d'un atome d'eau, ainsi que l'a constaté M. Regnault.

On pourrait objecter, en outre, que l'allantoïne fournit elle-même de l'urée sous l'influence des corps oxydants; de sorte, qu'il demeure incertain si, dans l'action du peroxyde de plomb sur l'acide urique, l'urée ne serait pas un produit secondaire.

Quoi qu'il en soit, MM. Wœhler et Liebig considèrent ces réactions et l'hypothèse qu'elles leur ont suggérée, comme donnant la clef des phénomènes autrefois si obscurs de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique, phénomènes que nous passerons en revue plus bas, en suivant l'ordre des faits exposés par les auteurs.

4234. *Urates.* Les urates alcalins, même ceux de potasse et de soude, sont peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante. L'eau avec excès d'al-

cali les dissout plus facilement que l'eau pure; les urates d'ammoniaque et des oxydes métalliques sont insolubles; les acides faibles et même l'acide acétique précipitent l'acide urique des urates solubles.

L'urate de potasse a pour formule :

$$C^{20} H^8 Az^8 O^6, KO.$$

celui de soude :

$$C^{20} H^8 Az^8 O^6, Na O.$$

Allantoïne.

VAUQUELIN, *Ann. de chim.*, t. 33, p. 279.
LASSAIGNE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 17, p. 300.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 42, p. 186.
WOEHLER et LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 48, p. 225.

4235. Le nom d'*acide allantoïque* avait été donné par Vauquelin et Buniva à une substance cristalline découverte par eux dans l'eau de l'*amnios* de la vache. MM. Wœhler et Liebig, qui ont reproduit cette substance artificiellement et qui ont étudié ses propriétés, l'ont appelée *allantoïne*, parce qu'elle ne présente pas les caractères d'un acide véritable. Sa composition est représentée par :

C^8	305,7	30,66
H^6	37,4	3,73
Az^4	354,1	35,50
O^3	300,0	30,09
1 at. Allantoïne	997,2	100,00

Cette formule est telle qu'elle contient les éléments de 4 atomes de cyanogène et de 3 atomes d'eau.

Lorsqu'on évapore la liqueur allantoïque de la vache, jusqu'au quart de son volume primitif, on peut en retirer par le refroidissement l'allantoïne cristallisée. On la purifie par le charbon animal et par une nouvelle cristallisation.

MM. Wœhler et Liebig ont obtenu, comme nous l'avons dit, l'allantoïne par la réaction de l'oxyde puce de plomb sur l'acide urique (4233).

1 atome d'acide urique avec 2 atomes d'oxygène fourni par l'oxyde et 3 atomes d'eau, donnent 2 atomes d'acide oxalique qui demeure combiné avec l'oxyde de plomb, et de plus 1 atome d'urée ainsi que 1 atome d'allantoïne.

Nous n'ajouterons rien à ce que nous avons dit sur sa préparation fondée sur cette réaction.

L'allantoïne cristallise en prismes blancs d'un éclat vitreux. Elle est insipide, ne rougit pas le tournesol, exige 160 parties d'eau froide pour se dissoudre, mais moins d'eau bouillante.

Les propriétés chimiques de l'allantoïne ne justifient pas la dénomination d'acide qui lui a été donnée par Vauquelin. Elle se dissout, il est vrai, dans les alcalis caustiques, mais elle cristallise sans altération, au milieu de ces dissolutions.

MM. Wœhler et Liebig ont analysé une combinaison d'allantoïne et d'oxyde d'argent obtenue en versant une dissolution d'allantoïne dans de l'azotate d'argent, auquel on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque.

Cette combinaison serait représentée par la formule

$$C^{16} H^{10} Az^{8} O^{5}, AgO,$$

qui contiendrait 2 atomes d'allantoïne, et dans laquelle 1 atome d'eau se trouverait remplacé par 1 atome d'oxyde d'argent. Ce résultat semblerait conduire à doubler la formule précédente de l'allantoïne.

L'allantoïne contient les éléments de l'oxalate d'ammoniaque anhydre moins 5 atomes d'eau. Sous ce point de vue, on se rend compte de sa décomposition en acide oxalique et en ammoniaque sous l'influence des liqueurs alcalines bouillantes.

Acide allanturique.

Pelouze. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. VI, p. 70.

4236. L'allantoïne, chauffée avec de l'acide nitrique à 1,2 ou 1,4 de densité, s'y dissout, et la liqueur dépose par le refroidissement des cristaux de nitrate d'urée. Il ne se dégage aucun gaz. Lorsqu'on évapore la dissolution nitrique de l'allantoïne à 100°, et qu'on reprend par l'eau et un peu d'ammoniaque, on obtient par l'addition de l'alcool une matière blanche que l'on peut purifier en la redissolvant dans l'eau et précipitant de nouveau par l'alcool. Cette substance est l'acide allanturique, auquel M. Pelouze attribue la formule

$$C^{20} H^{14} Az^{8} O^{9}.$$

C'est de l'acide urique plus 3 équivalents d'eau.

Cet acide précipite les dissolutions de plomb et d'argent. M. Pelouze a constaté que ce même acide se forme encore, quand on décompose l'urée ou l'allantoïne par l'oxyde puce de plomb.

Si de 3 atomes d'allantoïne $C^{24} H^{18} Az^{12} O^9$, on retranche 1 atome d'urée $C^4 H^8 Az^4 O^2$; et qu'on ajoute au reste 2 équivalents d'eau, on a 1 équivalent d'acide allanturique hydraté $C^{20} H^{14} Az^8 O^9$.

L'eau, en agissant à une température élevée sur l'allantoïne, peut également donner naissance à l'acide allanturique avec production d'ammoniaque et d'acide carbonique.

Alloxane.

4237. L'alloxane n'est pas autre chose que le produit déjà décrit par Brugnatelli sous le nom d'acide érythrique.

Sa nature se représente facilement, au moyen de deux équivalents d'acide oxalique anhydre et d'un équivalent d'allantoïne. On a ainsi $C^8 O^6$, $C^8 Az^4 H^6 O^3$. D'où il suit que l'alloxane correspond réellement à de l'acide oxalurique où l'urée est remplacée par de l'allantoïne.

MM. Wœhler et Liebig l'ont obtenue dans la décomposition de l'acide urique par l'acide azotique.

Sa composition est représentée par :

C^{16}	611,48	30,34
Az^4	354,08	17,55
H^8	49,91	2,47
O^{10}	1000,00	49,64
1 atome alloxane.......	2015,47	100,00

Pour préparer l'alloxane, il faut ajouter à une partie d'acide urique quatre parties d'acide azotique de 1,4 à 1,5 de densité, par petites portions à la fois. L'acide urique se dissout avec effervescence ; il faut éviter que le mélange ne s'échauffe, et pour cela refroidir le vase et éviter d'ailleurs d'opérer sur une trop grande masse ; on obtient des cristaux blancs grenus dont la quantité augmente bientôt, au point que la liqueur se prend en masse ; on décante alors et on purifie par de nombreuses cristallisations dans l'eau bouillante.

Les cristaux d'alloxane obtenus par le refroidissement d'une liqueur non saturée peuvent acquérir un volume

considérable. Ils contiennent 6 atomes d'eau de cristallisation qu'ils peuvent perdre par efflorescence. L'alloxane anhydre peut s'obtenir aussi directement par la cristallisation d'une liqueur saturée à chaud : les cristaux sont alors des prismes rhomboïdaux obliques.

L'alloxane est très soluble dans l'eau, rougit les couleurs végétales et colore l'épiderme en pourpre. Les alcalis bouillants la changent en acide mésoxalique; à froid, il se fait seulement de l'acide alloxanique.

L'oxyde puce de plomb à l'aide de la chaleur, la décompose en urée et acide carbonique.

L'hydrogène sulfuré la convertit en alloxantine; il en est de même du protochlorure d'étain. Un excès d'ammoniaque la convertit en acide mycomélique; l'acide nitrique en acide parabanique, l'acide sulfurique ou chlorhydrique en alloxantine, l'acide sulfureux et l'ammoniaque en thionurate d'ammoniaque, l'alloxantine et l'ammoniaque en murexide.

Ces détails suffisent pour montrer combien est riche en dérivés la substance qui nous occupe. Tous les corps que nous venons de citer se produisent avec l'alloxane par des réactions simples. Nous les examinerons chacune à leur place. Mais il en est cependant qui réclament quelques détails.

L'alloxane en cristaux anhydres se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et produit une effervescence qui dure jusqu'à la fin de la réaction. Si on ne chauffe que pendant quelques minutes, l'alloxane se partage en acide oxalique, acide oxalurique et alloxantine qui cristallise ; 2 atomes d'alloxane donnent 1 at. de chacun de ces corps.

L'acide oxalurique se métamorphose à mesure en cyanate d'ammoniaque, qui lui-même se convertit tout d'un coup en carbonate d'ammoniaque, de là, formation de sel ammoniac et dégagement d'acide carbonique.

Mêlée avec un sel de protoxyde de fer, l'alloxane fournit une liqueur d'un bleu d'indigo intense.

MM. Wœhler et Liebig expliquent la formation de l'alloxane en admettant que l'urée, qui préexisterait dans l'acide urique, serait détruite par la réaction de l'acide nitreux provenant de la décomposition de l'acide nitrique. L'oxygène perdu par l'acide nitrique se fixerait sur l'acide

cyanoxalique; en même temps, quatre atomes d'eau s'ajoutant au composé formeraient l'alloxane.

L'alloxane peut donc se représenter par :

2 at. acide cyanoxalique....	$C^{16}\,Az^4\,O^4$
4 at. d'eau...............	$H^8\,O^4$
2 at. oxygène	O^2
1 atome d'alloxane	$= C^{16}\,Az^4\,H^8\,O^{10}$

Cette réaction de l'acide nitrique sur l'acide urique ajoute, suivant MM. Wœhler et Liebig, une nouvelle force à l'opinion de la préexistence de l'urée dans ce dernier acide; car les produits complémentaires de l'alloxane dans cette réaction sont précisément ceux qui résulteraient de la réaction mutuelle de l'urée $C^4\,Az^4\,H^8\,O^2$ sur les éléments de l'acide nitreux $Az^2\,O^3$. Ainsi, il se produit :

Ac. carbonique.	Azote.	Ammoniaque.	Eau.
$C^4\,O^4$ +	Az^4 +	$Az^2\,H^6$ +	$H^2\,O$.

L'azote et l'acide carbonique recueillis sont en effet à volumes égaux, et la liqueur contient de l'ammoniaque.

Acide alloxanique.

4238. L'acide alloxanique se produit par l'action des alcalis sur l'alloxane; à l'état anhydre, tel qu'il existe dans l'alloxanate d'argent, il a pour formule :

$$C^8\,Az^2\,H^2\,O^4.$$

On voit donc que l'acide alloxanique anhydre renferme les éléments d'une demi-molécule d'alloxane, moins 1 atome d'eau; mais l'acide hydraté contient cette eau, de telle sorte qu'en doublant la formule, l'acide alloxanique devient $C^{16}\,Az^4\,H^8\,O^{10}$; c'est à dire un isomère de l'alloxane.

C'est un acide assez fort pour neutraliser complètement les bases et décomposer les carbonates. Il cristallise en aiguilles radiées.

Les alloxanates de baryte et d'argent cristallisent; ils ont été soumis à l'analyse.

L'alloxanate de baryte, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide alloxanique, qui peut être obtenu en cristaux aiguillés partant d'un centre commun. La dissolution est très acide et dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène.

D'ailleurs, pour obtenir l'alloxanate de baryte, il suffit de verser de l'eau de baryte dans une dissolution chaude d'alloxane. Il arrive un moment où toute la liqueur se trouble et laisse déposer de l'alloxanate de baryte en paillettes blanches, pesantes.

Acide mésoxalique.

4239. La formule de cet acide à l'état hydraté est représentée par

$$C^6 O^4 + 2 H^2 O.$$

Il a été analysé dans sa combinaison avec l'oxyde de plomb qui renferme :

$$C^6 O^4, 2 PbO.$$

Lorsqu'on sature l'acide mésoxalique par l'ammoniaque et qu'on traite la liqueur par le nitrate d'argent en dissolution, on obtient un précipité jaune, qui devient noir et se réduit en produisant une vive effervescence, lorsqu'on le chauffe. C'est là un caractère distinctif pour cet acide.

L'acide mésoxalique est un des produits qui se forment, lorsqu'on fait bouillir une dissolution saturée d'alloxanate de baryte; en même temps, il se sépare de l'urée.

Sa formation s'explique facilement par l'équation

$$\underbrace{C^{16} Az^4 H^8 O^{10}}_{\text{Alloxane}} - \underbrace{C^4 Az^4 H^8 O^2}_{\text{Urée.}} = \underbrace{2 C^6 O^4}_{\text{2 at. acide mésoxalique anhydre.}}$$

On sépare l'urée du mésoxalate de baryte par l'alcool; puis on sépare l'acide mésoxalique de la baryte par l'acide sulfurique étendu.

Acide mycomélique.

4240. Sa formule est représentée par

$$C^{32} Az^{16} H^{20} O^{10}.$$

C'est un des produits de la décomposition de l'alloxane par l'ammoniaque en excès, à la faveur de l'ébullition; la liqueur devient jaune; il se forme ainsi du mycomélate d'ammoniaque qui cristallise. La liqueur surnageant le dépôt contient de l'alloxanate, du mésoxalate d'ammoniaque et de l'urée. En précipitant la dissolution de mycomélate d'ammoniaque par un acide, on a l'acide mycomélique, sous la forme d'une poudre jaune presque insoluble, dans l'eau.

L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2\,C^{16}\,Az^{4}\,H^{8}\,O^{10}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4\,Az^{2}\,H^{6}} = \underset{\text{Ac. mycomélique.}}{C^{32}\,Az^{16}\,H^{18}\,O^{9},\,H^{2}O} + \underset{\text{Eau.}}{10\,H^{2}O}$$

Le mycomélate d'ammoniaque a pour formule

$$C^{32}\,Az^{16}\,H^{18}\,O^{9},\,Az^{2}\,H^{8}O.$$

Acide parabanique.

4241. La formule de l'acide cristallisé est représentée par

$$C^{12}\,Az^{4}\,O^{4} + 2\,H^{2}\,O.$$

C'est l'un des produits de la décomposition de l'acide urique ou de l'alloxane par l'acide nitrique. Pour l'obtenir, on emploie 1 partie d'acide urique ou 1 partie d'alloxane et 8 parties d'acide nitrique de force moyenne. On évapore, jusqu'à consistance sirupeuse ; la liqueur, abandonnée à elle-même, dépose des lamelles incolores qui, purifiées par de nouvelles cristallisations fournissent l'acide parabanique pur.

Cet acide est très soluble dans l'eau ; quand on le chauffe, il se décompose en partie en donnant naissance à de l'acide cyanhydrique. Chauffé avec de l'ammoniaque, l'acide parabanique se change en acide oxalurique.

La formation de l'acide parabanique, sous l'influence de l'acide nitrique, s'explique aisément.

On a, en effet,

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^{16}\,Az^{4}\,H^{8}\,O^{10}} - \underset{\text{Acide carb.}}{C^{4}\,O^{4}} - \underset{\text{Eau.}}{H^{8}\,O^{4}} + \underset{\text{Oxygène,}}{O^{2}} = \underset{\text{Acide parabanique anhy.}}{C^{12}\,Az^{4}\,O^{4}}.$$

Acide oxalurique.

4242. Cet acide est représenté par la formule

$$C^{12}\,Az^{4}\,H^{6}\,O^{7},\,H^{2}\,O.$$

Il se forme, en ajoutant de l'ammoniaque à une solution bouillante d'acide parabanique. Par l'évaporation, on obtient des cristaux d'oxalurate d'ammoniaque.

L'oxalurate d'ammoniaque en dissolution saturée et bouillante, étant traité par l'acide sulfurique étendu, laisse précipiter l'acide oxalurique en poudre cristalline, lorsqu'on refroidit subitement la liqueur.

Une dissolution aqueuse d'acide oxalurique se décom-

pose complètement par l'ébullition en acide oxalique et oxalate d'urée.

L'acide oxalurique cristallisé renferme les éléments de 2 atomes d'acide oxalique et de 1 atome d'urée; il peut être considéré comme de l'acide urique, dans lequel l'acide oxalique aurait pris la place de l'acide cyanoxalique.

Les oxalurates alcalins sont très solubles; les oxalurates des terres alcalines et les oxalurates métalliques sont presque insolubles.

Acide thionurique.

4243. Sa formule est représentée par :

$$C^{16}\,Az^{6}\,H^{14}\,O^{14}\,S^{2}.$$

Cet acide est bibasique; il prend naissance par l'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque sur l'alloxane. On l'obtient, par exemple, en mêlant une dissolution d'alloxane avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque. On maintient le tout à l'ébullition, pendant quelques instants, et il se dépose par le refroidissement du thionurate d'ammoniaque en masse feuilletée ou en feuilles quadrangulaires. Ce sel possède un éclat nacré.

Le thionurate d'ammoniaque qui se forme en pareil cas est représenté par $C^{16}\,Az^{6}\,H^{10}\,O^{12}\,S^{2}, 2Az^{2}\,H^{8}\,O$. A la température de 100°, ce sel perd de l'eau et se colore en rose très pur.

On obtient l'acide thionurique libre, en décomposant le thionurate de plomb par l'hydrogène sulfuré; il peut cristalliser sous forme d'aiguilles fines. La dissolution se trouble par l'ébullition et donne de l'uramile en masse soyeuse; il se produit de l'acide sulfurique libre. A froid, elle éprouve la même décomposition à la longue.

L'acide thionurique contient les éléments de 1 équivalent d'alloxane, 1 équivalent d'ammoniaque ($H^{5}\,Az^{2}$) et 2 équivalents d'acide sulfureux. Mais, tout semble y indiquer la présence de l'acide sulfurique dans un état de combinaison particulier.

Les thionurates alcalins sont très solubles et cristallisent; les autres thionurates ne sont que peu ou point solubles.

Les cristaux en grands feuillets transparents, que l'on obtient en mettant l'alloxane en présence de l'acide sul-

fureux seul, sont très différents de l'acide thionurique. Par l'ébullition avec l'acide sulfureux, l'alloxane donne d'ailleurs de l'alloxantine.

Uramile.

4244. L'uramile est l'un des produits de la décomposition de l'acide thionurique, qui pourrait être regardé comme un bisulfate anhydre d'uramile. Sa formule est représentée par

$$C^{16} Az^{6} H^{10} O^{6}.$$

L'uramile cristallise, tantôt en houppes minces et dures, tantôt en aiguilles soyeuses et déliées : il est peu soluble dans l'eau à chaud, insoluble à froid. Il se dissout dans les alcalis caustiques ; les acides l'en précipitent intact ; la moindre trace d'ammoniaque dans l'air le colore en rose. La dissolution ammoniacale d'uramile, exposée à l'air, se colore en rouge pourpre et finit par abandonner des aiguilles cristallines d'un vert métallique. Une dissolution bouillante de potasse convertit l'uramile en acide uramilique. En présence des oxydes facilement réductibles, tels que ceux de mercure et d'argent, l'uramile se décompose, à la faveur de l'ébullition, en murexyde. Le mercure et l'argent sont ramenés à l'état métallique.

L'acide azotique concentré, le change en alloxane. L'acide sulfurique concentré le dissout ; l'eau le précipite de cette dissolution.

La formation de l'uramile, par la décomposition du thionurate d'ammoniaque, s'explique par la réaction suivante :

$$\underset{\text{Thionurate d'ammoniaque.}}{C^{16}Az^{6}H^{10}O^{12}S^{2}, 2Az^{2}H^{8}O} = \underset{\text{Uramile.}}{C^{16}Az^{6}H^{10}O^{8}} + \underset{\text{Sulfate d'ammoniaque.}}{2(SO^{3}, Az^{2}H^{8}O)}.$$

Pour l'obtenir, on chauffe une dissolution bouillante de thionurate d'ammoniaque avec de l'acide hydrochlorique ; la dissolution se trouble bientôt, et l'uramile cristallise par le refroidissement.

Acide uramilique.

4245. Cet acide est représenté par la formule

$$C^{32} Az^{10} H^{20} O^{15}.$$

C'est un des produits de la décomposition de l'uramile ; on l'obtient, en ajoutant à une dissolution saturée de thio-

nurate d'ammoniaque dans l'eau froide, une petite quantité d'acide sulfurique et évaporant au bain-marie. Au bout de quelque temps, l'acide uramilique se dépose à l'état de prismes à quatre pans, incolores, d'un éclat très vitreux, transparents, volumineux, si la cristallisation a été lente, en aiguilles soyeuses, si elle est rapide. Il est plus soluble à chaud qu'à froid. Trois parties d'eau bouillante suffisent pour le dissoudre.

Sa formation s'explique en admettant que 2 at. d'uramile s'unissent à 3 atomes d'eau, en abandonnant les éléments d'un atome d'ammoniaque. Aussi, quand on chauffe pendant longtemps l'uramile avec de l'acide sulfurique étendu, se forme-t-il de l'acide uramilique.

Alloxantine.

PROUT, *Annales de chimie*, t. 96.

WOEHLER et LIEBIG, *Annales de chimie et de physique*, t. 68, p. 225.

4246. Cette substance a été découverte par le docteur Prout dans les produits de la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique. MM. Wœhler et Liebig l'ont obtenue par la même réaction, et aussi en traitant l'alloxane par des matières désoxygénantes.

Sa composition est représentée par la formule C^{16} Az^4 H^{10} O^{10}, qui donne :

C^{16}	611,48	30,16
Az^4	354,08	17,46
H^{10}	62,39	3,06
O^{10}	1000,00	49,32
1 at. alloxantine.	2027,95	100,00

Lorsqu'on a recours à l'acide urique pour préparer l'alloxantine, on fait bouillir une partie d'acide urique avec trente-deux parties d'eau, et l'on ajoute de l'acide nitrique étendu par petites portions jusqu'à dissolution complète de l'acide urique, puis on évapore la dissolution aux deux tiers. Au bout de quelque temps, l'alloxantine se dépose à l'état cristallin et peut être purifiée par des cristallisations successives.

On réussit très bien à préparer l'alloxantine en grande quantité, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'alloxane ; il se dépose du soufre

d'abord, puis des cristaux d'alloxantine qui peuvent être séparés du soufre par la filtration, après un traitement préalable à l'eau bouillante.

L'évaporation du liquide fournit l'alloxantine pure.

L'acide sulfurique bouillant peut transformer l'alloxane en alloxantine qui cristallise.

MM. Wœhler et Liebig ont encore pu transformer l'alloxane en alloxantine, en plongeant dans une dissolution d'alloxane un morceau de zinc métallique, après avoir ajouté préalablement un excès d'acide chlorhydrique à la liqueur ; il faut avoir soin d'opérer à froid. Le protochlorure d'étain précipite de même de l'alloxantine d'une dissolution d'alloxane.

Enfin, l'action de la pile peut réaliser la décomposition de l'alloxane en dissolution : l'oxygène se porte au pole positif, et l'alloxantine vient se rendre au pole négatif où elle se dépose en croûtes cristallines.

En comparant entre elles les formules brutes de l'alloxantine et de l'alloxane, on voit qu'il existe entre ces deux substances les mêmes relations qu'entre l'indigo bleu et l'indigo blanc.

On a en effet

Alloxane . . . . $C^{16}\ Az^{4}\ H^{8}\ O^{10}$
Alloxantine . . . . . $C^{16}\ Az^{4}\ H^{10}\ O^{10}$

Il serait très naturel d'après ces formules et d'après l'ensemble des réactions, de considérer l'alloxantine comme un hydrure d'alloxane. Mais, MM. Wœhler et Liebig préfèrent voir dans ces corps deux degrés d'oxydation différents de l'acide cyanoxalique ; il faut écrire, suivant MM. Wœhler et Liebig :

$2\ Ul + O^{2} + 4\ H^{2}\ O$ alloxane.
$2\ Ul + O + 5\ H^{2}\ O$ alloxantine.

Ul désignant toujours l'acide cyanoxalique.

Lorsque l'alloxantine prend naissance par la réaction de l'acide sulfurique sur l'alloxane, 2 atomes d'alloxane se transforment, par l'intervention des éléments de 2 atomes d'eau, en 1 atome d'alloxantine, 3 atomes d'acide oxalique, 2 d'ammoniaque et 2 d'acide carbonique.

L'alloxantine offre les propriétés suivantes :

Elle cristallise en prismes obliques à quatre pans ; ces cristaux sont incolores, mais exposés au contact de l'air

contenant de l'ammoniaque, ils deviennent rouges et prennent un reflet métallique vert. A 150°, ils perdent 3 at. d'eau.

L'alloxantine est peu soluble à froid, plus soluble dans l'eau bouillante ; chauffée dans une dissolution de chlore, elle se transforme en alloxane ; avec les sels d'argent, elle détermine une réduction d'argent métallique et reproduit de l'alloxane. Lorsqu'on chauffe l'alloxantine avec de l'oxyde d'argent, la liqueur contient de l'oxalurate d'argent.

L'oxyde puce de plomb la transforme en urée sous l'influence de l'eau bouillante ; en même temps, il se fait du carbonate de plomb.

Si dans une dissolution bouillante d'alloxantine, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, on reproduit immédiatement l'alloxane qui cristallise dans la liqueur concentrée.

En ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution chaude d'alloxantine, elle se colore en pourpre ; mais la couleur disparaît par la chaleur ou par le refroidissement. Si on ajoute au contraire de l'acide nitrique, goutte à goutte, à l'alloxantine, qu'on sature par l'ammoniaque et qu'on échauffe un peu, la liqueur prend une teinte pourpre très foncée et permanente. Il s'est formé de la murexide.

Acide dialurique.

4247. Cet acide s'obtient en combinaison avec l'ammoniaque, quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. dans une dissolution bouillante d'alloxantine ; en saturant la liqueur acide, débarrassée de soufre, par le carbonate d'ammoniaque, on obtient un sel blanc qui est le dialurate d'ammoniaque : celui-ci, exposé à l'air à 100°, devient rouge de sang. Lorsqu'on essaie de séparer l'acide de son sel ammoniacal, il se décompose en plusieurs produits ; on a donné à cet acide le nom d'acide dialurique, parce que les produits de sa décomposition ne sont pas analogues à ceux que devrait fournir l'*acide urilique* ou cyanoxalique.

La formule du dialurate d'ammoniaque contient :

$$C^{16}\,Az^{6}\,H^{14}\,O^{8}$$

qui renferme les éléments de 1 équivalent d'acide cyanoxalique, 1 équivalent d'ammoniaque et 4 équivalents d'eau.

En évaporant le dialurate d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient des cristaux d'*alloxantine dimorphe*; ils ne diffèrent de l'alloxantine ordinaire que par la forme.

Murexide.

4248. La murexide constitue l'un des produits les plus remarquables, parmi les dérivés de l'acide urique.

Ce sont les cristaux brillants mordorés, obtenus pour la première fois, par le docteur Prout, en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution d'acide urique dans l'acide nitrique. Le docteur Prout avait désigné ces cristaux sous le nom de purpurate d'ammoniaque.

D'après les analyses de MM. Wœhler et Liebig, on peut adopter pour la murexide, la formule

$$C^{40}\ Az^{16}\ H^{20}\ O^{14}$$

ou mieux encore la formule

$$C^{24}\ Az^{10}\ H^{12}\ O^{8}.$$

Les auteurs préfèrent cette seconde formule, comme satisfaisant le mieux au plus grand nombre des réactions tout à fait anomales que présente ce corps dans ses divers modes de décomposition, sous l'inflence des acides et des alkalis.

M. Fritsche, d'après ses propres analyses, avait adopté la formule

$$C^{32}\ Az^{12}\ H^{16}\ O^{11},$$

mais cette formule ne satisfait pas bien à l'ensemble des réactions.

La murexide se forme dans une foule de cas. Toutes les fois qu'on traite un des produits dérivés de l'acide urique par l'ammoniaque, à l'abri de l'air ou au contact de l'air, on donne naissance à de la murexide. Nous nous bornerons à indiquer ici les deux procédés de préparation suivants :

On dissout 1 partie d'alloxantine et 2,7 d'alloxane hydratée dans l'eau bouillante; lorsque la température s'est abaissée à 70°, on sature par du carbonate d'ammoniaque, en évitant d'en ajouter un excès; au bout de quelques minutes, la liqueur, qui est d'un pourpre foncé, laisse déposer une masse de cristaux de murexide. Il convient de

déterminer d'avance sur de petites quantités employées comme essai, le volume des deux liquides qu'il faut prendre pour obtenir la plus grande quantité possible de murexide sans donner naissance à une poudre rouge.

On obtient encore la murexide, lorsqu'on chauffe un mélange de parties égales d'oxyde de mercure et d'uramile, dans 40 parties d'eau environ, avec addition d'un peu d'ammoniaque caustique. La liqueur ayant pris une couleur pourpre, on la filtre ; elle abandonne, peu à peu, des cristaux de murexide.

La réaction précédente s'explique bien, en admettant la formule $C^{24} Az^{10} H^{12} O^{8}$, pour représenter la composition de la murexide ; car, 2 at. d'uramile et 3 at. d'oxygène de l'oxyde de mercure, peuvent donner 1 at. de murexide, 1 at. d'acide alloxanique et 3 at. d'eau.

Pour obtenir la murexide de la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique, on arrose, dans une capsule de porcelaine, une partie d'acide urique de 32 parties d'eau, on porte le mélange à l'ébullition, et on y verse peu à peu et par petites quantités, de l'acide nitrique à 1,425, préalablement étendu de deux fois son poids d'eau ; on attend chaque fois la fin de l'effervescence qui se développe après chaque addition d'acide nitrique.

On cesse d'ajouter de l'acide nitrique, lorsqu'il ne reste plus qu'une trace d'acide urique, et l'on porte le liquide à l'ébullition ; on le filtre ; on le soumet à une douce évaporation pendant laquelle on remarque continuellement une légère effervescence. Concentrée à un certain point, la liqueur se colore ; on cesse d'évaporer dès qu'elle a pris une couleur pelure d'ognon ; on laisse refroidir jusqu'à 70°, et on ajoute de l'ammoniaque caustique étendue d'eau.

Le succès de l'opération dépend de la quantité d'ammoniaque et de la température. La dissolution doit contenir un très faible excès d'ammoniaque ; elle ne doit être ni froide, ni au dessus de 70° ; car, dans ces deux cas, la combinaison est détruite par l'ammoniaque libre, et il s'en forme d'autres. La liqueur est d'une couleur tellement intense, qu'elle en est opaque. Il est donc impossible de s'aider des réactions des couleurs végétales ; l'odorat est, avec quelque habitude, le meilleur juge pour décider si la quantité d'ammoniaque est suffisante.

Pendant et après le refroidissement, se déposent les ma-

gnifiques cristaux vert-doré d'éclat métallique de la murexide; ils sont généralement mêlés d'une poudre rouge floconneuse, dont il est facile de les purifier par l'ammoniaque caustique étendue, qui dissout cette substance rouge.

La murexide n'est pas un sel ammoniacal; elle appartiendrait plutôt à la classe des amides; mais, elle ne donne pas de réaction comparable à celles qui résultent de l'action des bases ou des acides sur les amides. Les produits de sa décomposition sont nombreux et altérables; c'est ce qui rend sa formule incertaine.

La murexide cristallise en prismes courts à 4 pans, dont deux faces présentent un reflet vert métallique, comme les ailes des cantharides. Les cristaux sont rouge-grenat par transmission et donnent une poudre brun-rougeâtre, qui prend un reflet vert sous le brunissoir. La murexide est peu soluble dans l'eau froide, qu'elle colore cependant en pourpre magnifique; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on fait bouillir une petite quantité d'eau sur de la murexide jusqu'à dissolution, on n'obtient plus de murexide par refroidissement, mais une matière jaune gélatineuse. De là, sans doute, l'incertitude sur le meilleur procédé de préparation pour cette substance. Au contact d'une lessive de potasse, la murexide se dissout et produit une superbe couleur bleu d'indigo, qui disparaît par la chaleur.

La murexide en dissolution dans l'eau tiède, donne avec les sels métalliques des précipités colorés.

M. Liebig fait remarquer que les formules adoptées par M. Fritsche pour représenter les précipités de la murexane avec les sels, sont peu admissibles; il regarde de nouvelles recherches, comme nécessaires, pour s'éclairer sur la véritable constitution de la murexide.

La murexide donne naissance, sous diverses influences, à un produit que nous décrirons sous le nom de murexane. La liqueur d'où on a séparé la murexane étant mise en contact avec le nitrate d'argent, se colore en noir et, après quelque temps de repos, dépose de l'argent métallique, exactement comme le ferait une dissolution contenant un peu d'alloxantine.

L'ammoniaque forme dans la liqueur séparée de l'argent, un épais précipité blanc, qui devient jaune par l'é-

bullition, sans se dissoudre; sous ce rapport, celle-ci se comporte donc comme une dissolution d'alloxane mêlée d'ammoniaque.

Si l'on décompose la murexide par l'acide chlorhydrique, qu'on sépare la murexane et qu'on ajoute de l'eau de baryte à la liqueur acide, il se forme un épais précipité d'un violet clair : réaction qui indique la présence de l'alloxantine.

Le précipité n'est pas d'un violet aussi foncé qu'avec l'alloxantine pure, mais il n'est pas non plus incolore comme celui que donne l'alloxane pure; un courant d'hydrogène sulfuré décolore instantanément la murexide; il se précipite des paillettes soyeuses de murexane, et la liqueur donne avec l'eau de baryte un précipité violet foncé, en dégageant de l'ammoniaque. Il est évident que l'alloxane devenue libre, est changée par l'hydrogène sulfuré en alloxantine.

Lorsqu'on fait bouillir la murexide avec une dissolution de potasse, jusqu'à disparition de la couleur bleue indigo foncé, qu'on précipite la murexane par l'acide chlorhydrique, et qu'on neutralise exactement la liqueur par l'ammoniaque, elle ne précipite plus les sels de chaux et de baryte; mais, si l'on ajoute une nouvelle dose d'ammoniaque, il se forme des flocons blancs épais, qui disparaissent par une forte addition d'eau. Cette réaction caractérise les alloxanates de chaux et de baryte.

Si, après avoir décomposé la murexide par l'acide sulfurique étendu, on verse dans la liqueur froide de l'eau de baryte, tant qu'il se forme un précipité, celui-ci renferme tout l'acide sulfurique et avec lui toute l'alloxane et l'alloxantine, à une trace près.

La dissolution filtrée, traitée par le carbonate d'ammoniaque, pour séparer la baryte libre; filtrée de nouveau et évaporée jusqu'à un petit volume, donne avec l'acide nitrique des cristaux de nitrate d'urée.

La dissolution obtenue par la décomposition de la murexide, au moyen de l'acide sulfurique, étant neutralisée par le carbonate d'ammoniaque et évaporée à une très douce chaleur, perd, après quelque temps, la couleur rouge qu'elle avait prise; elle donne une masse cristalline dans laquelle il est facile de reconnaître de l'alloxanate d'ammoniaque,

mêlé de sulfate. La même dissolution traitée par l'ammoniaque et un sel d'argent, fournit un précipité blanc qui, par l'action d'une douce chaleur, noircit, dégage du gaz, et se réduit en argent métallique.

La dissolution, étendue après avoir été préalablement traitée par l'ammoniaque, donne avec le chlorure de calcium un précipité blanc mucilagineux, soluble dans une plus grande quantité d'eau.

De toutes ces réactions, il résulte que la murexide fournit cinq produits par sa décomposition avec les acides et les alcalis, savoir : de l'ammoniaque, de la murexane, de l'alloxane, de l'alloxantine et de l'urée.

A l'aspect de tous ces produits de décomposition, on est porté à penser que la murexide n'est pas un principe immédiat pur, mais bien une combinaison de plusieurs. Cependant, si l'on considère la composition du thionurate d'ammoniaque et sa décomposition par les acides, on y voit surgir des produits encore plus nombreux que ceux que donne la murexide.

En effet, lorsqu'on ajoute à une dissolution de thionurate d'ammoniaque dans l'eau, une quantité d'acide insuffisante pour neutraliser toute l'ammoniaque, et qu'on fait évaporer le liquide à une température voisine de celle de l'ébullition, on remarque les phénomènes suivants. Une partie du sel ammoniacal est décomposée dès le commencement; il se précipite de l'uramile, correspondant à la murexane; la liqueur contient de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Par une douce évaporation, le reste du sel est décomposé; une nouvelle portion d'uramile se précipite, et il se dépose, en outre, du thionurate d'ammoniaque. Mais, l'acide libre agit sur l'uramile resté en dissolution, et le change en acide uramilique. Celui-ci, sous l'influence du même agent, se transforme en acide dialurique. Enfin, la décomposition de ce dernier donne deux autres produits, dont l'un est l'alloxantine dimorphe. Ainsi, nous n'avons pas moins de sept produits, résultant de la décomposition d'un corps qui ne contient pas d'acide sulfurique, mais de l'acide sulfureux, et qui ne renferme, par conséquent, point d'uramile tout formé.

On peut donc admettre avec quelque raison qu'aucun des corps obtenus par la décomposition de la murexide n'y préexistait. Celle-ci serait un corps semblable au thionurate

d'ammoniaque. On y supposerait l'existence d'un acide, incapable toutefois d'exister à l'état libre et qui se décomposerait en produits nouveaux, lesquels, sous l'influence de la potasse et des acides, subiraient des altérations successives.

Comme il est impossible de poser une formule rationnelle pour cet acide, nous devons nous borner à développer la manière dont il semble se détruire. En réunissant tous les produits de la décomposition de la murexide, et y ajoutant 2 équivalents d'ammoniaque, on a :

1 at. alloxane..............	$C^{16}\ Az^{4}\ H^{8}\ H^{10}$
1 at. alloxantine...........	$C^{16}\ Az^{4}\ H^{10}\ O^{10}$
1 at. murexane............	$C^{12}\ Az^{4}\ H^{8}\ O^{6}$
1 at. urée.................	$C^{4}\ Az^{4}\ H^{8}\ O^{2}$
2 équivalents d'ammoniaque.	$Az^{4}\ H^{11}$
	$C^{48}\ Az^{20}\ H^{46}\ O^{27}$

Ce qui donne les éléments de 2 atomes de murexide et de 11 atomes d'eau, savoir :

2 at. murexide...	$C^{48}\ Az^{20}\ H^{24}\ O^{16}$
11 at. d'eau	$H^{22}\ O^{11}$
	$C^{48}\ Az^{20}\ H^{46}\ O^{27}$

D'où l'on voit que la murexide peut être formée de différentes manières. En effet, 1 at. d'alloxane, 1 at. d'alloxantine et 3 équivalents d'ammoniaque peuvent fournir 1 at. de murexide, 1 équivalent d'alloxanate d'ammoniaque et 8 at. d'eau.

1 at. alloxane . . .	$C^{16}\ Az^{4}\ H^{8}\ O^{10}$	=	1 at murexide . .	$C^{24} Az^{10}\ H^{12}\ O^{8}$
1 at. alloxantine . .	$C^{16}\ Az^{4}\ H^{10}\ O^{10}$		½ at. acide alloxan.	$C^{8}\ Az^{2}\ H^{2}\ O^{4}$
3 équiv. d'ammon .	$Az^{6}\ H^{18}$		1 équiv. d'ammon.	$Az^{2}\ H^{6}$
			2 at. d'eau. . . .	$H^{26}\ O^{8}$
	$C^{32}\ Az^{14}\ H^{36}\ O^{0}$			$C^{32}\ Az^{14} H^{36}\ O^{20}$

Mais, la murexide n'est pas un produit immédiat de l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane et l'alloxantine ; on peut la préparer directement avec l'uramile et l'oxyde d'argent, et ce fait doit entrer aussi dans nos explications.

Si 2 at. d'uramile enlèvent l'oxygène de 3 at. d'oxyde d'argent, il se forme 1 at. de murexide et 1/2 at. d'acide alloxanique, ou 1/2 at. d'alloxane.

2 at. uramile. . . .	$C^{32} Az^{12}\ H^{20}\ O^{12}$	=	1 at. murexide . .	$C^{24} Az^{10}\ H^{12}\ O^{8}$
3 at. oxygène . . .	O^{3}		½ at. acideallox. .	$C^{8}\ Az^{2}\ H^{2}\ O^{4}$
			3 at. d'eau.	$H^{6}\ O^{3}$
	$C^{32}\ Az^{12}\ H^{20}\ O^{15}$			$C^{32}\ Az^{12}\ H^{20}\ O^{15}$

Murexane.

4249. La composition de la murexane est représentée par la formule

$$C^{12}\,Az^4\,H^8\,O^5.$$

qui donne

C^{12}......	458,61	33,64
Az^4......	354,08	25,97
H^8......	49,91	3,66
O^5......	500,00	36,73
1 at. murexane.	1362,60	100,00

Elle a été découverte par Prout qui l'avait nommée acide purpurique.

On l'obtient, en traitant la murexide par la potasse caustique à chaud, jusqu'à disparition de la couleur bleue, puis ajoutant de l'acide sulfurique qui précipite la murexane.

Cette matière cristallise en paillettes soyeuses, insolubles dans l'eau et dans les acides faibles; elle se dissout dans l'ammoniaque et dans les autres alcalis sans les neutraliser : sous l'influence de l'air, la dissolution de murexane devient rouge et dépose des cristaux de murexide.

Une dissolution de murexane dans l'ammoniaque absorbe l'oxygène avec rapidité et se colore fortement. Mais, dans l'oxygène pur, la coloration disparaît bientôt et on n'obtient pas de murexide d'une pareille dissolution ; on trouve à sa place un sel ammoniacal, possédant toutes les propriétés de l'oxalurate d'ammoniaque, dont la formation s'explique très aisément, puisque l'acide oxalurique ne se distingue de la murexane que par 3 atomes d'oxygène de plus, les autres éléments restant les mêmes.

Si l'on double la formule précédente de la murexane, on pourra exprimer la conversion de cette substance en murexide par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Murexane.}}{C^{24}\,Az^8\,H^{16}\,O^{10}} + H^6\,Az^2 + O^3 = \underset{\text{Murexide.}}{C^{24}\,Az^{10}\,H^{12}\,O^8} + 5\,H^2\,O.$$

C'est une réaction du même genre que celle qui exprime, suivant M. Liebig, la conversion de l'orcine en orcéine; mais nous devons dire que jamais la réaction n'est aussi simple; il se forme constamment de l'alloxane, de l'alloxantine, de l'urée et de l'ammoniaque, qui accompagnent la murexide et qui paraissent être les produits de la destruction partielle de cette dernière substance.

Lorsqu'on dissout l'uramile dans une dissolution chaude de potasse, jusqu'à saturation, il se dégage de l'ammoniaque et on obtient une liqueur claire d'une teinte un peu plus jaune, qui absorbe l'oxygène de l'air encore plus vite qu'une cuve d'indigo, et qui se colore en pourpre foncé presque violet.

Cette dissolution, abandonnée à l'air, pendant la nuit, se remplit d'une grande quantité de prismes mordorés qui ressemblent beaucoup à la murexide. Mais, ces cristaux sont plus durs, plus transparents que ceux de cette dernière; ils laissent après la combustion un résidu alcalin. Il semble que pour les former, le potassium se soit substitué à l'ammonium de la murexide. La dissolution de potasse dans laquelle se sont déposés ces cristaux est neutre; elle renferme du mésoxalate et de l'alloxanate de potasse.

On peut revenir maintenant sur l'action réciproque de l'acide nitrique et de l'acide urique, car elle fait naître, pour ainsi dire, tous les corps dont nous venons de faire connaître l'existence et les propriétés.

L'acide urique se dissout dans l'acide azotique étendu; la décomposition réciproque de l'urée qu'on y suppose et de l'acide azotique fournit de l'acide carbonique et de l'azote qui se dégagent; de l'autre côté, il reste dans la liqueur une certaine quantité d'ammoniaque combinée à l'acide nitrique. Outre ce sel ammoniacal, la dissolution contient encore de l'*alloxantine*, de l'urée et de l'acide azotique libre.

Si on fait chauffer cette dissolution, l'alloxantine se transforme en alloxane, en empruntant de l'oxygène à l'acide nitrique.

Une partie de cette alloxane est décomposée à son tour par l'acide nitrique en 2 atomes d'acide carbonique et en acide parabanique.

Une autre partie est transformée en acide oxalurique, et une portion de celui-ci se décompose en urée et en acide oxalique.

Si l'on neutralise la dissolution par l'ammoniaque, l'alloxantine étant prédominante, le nitrate d'ammoniaque réagit sur une portion de celle-ci et donne de l'uramile qui se précipite. Une autre partie de l'alloxantine se décompose en présence de l'ammoniaque et de l'alloxane en murexide, qui se dépose en cristaux mêlés d'uramile.

Si, au contraire, l'alloxane est en quantité plus grande

dans la dissolution, d'un côté, il se forme aussi de la murexide; de l'autre, l'ammoniaque agissant sur l'alloxane libre, fournit du micomélate d'ammoniaque, qui se mêle, sous forme d'un précipité gélatineux, aux cristaux de murexide.

En neutralisant la dissolution par l'ammoniaque, l'acide parabanique devient acide oxalurique, et par l'évaporation, on obtient successivement de l'oxularate, de l'oxalate et du nitrate d'ammoniaque et de l'urée.

Quand on fait évaporer la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique, la liqueur acide se neutralise, et à la fin, il se dégage de l'ammoniaque. L'oxydation d'une partie de l'alloxane, aux dépens de l'acide nitrique, donne d'un côté de l'acide nitreux, de l'autre de l'acide carbonique. L'acide nitreux se décompose continuellement, en présence de l'urée libre dans la dissolution, en azote et carbonate d'ammoniaque, et, peu à peu, ce dernier sature complètement l'acide nitrique libre.

Nous placerons à la suite des produits dérivés de l'acide urique quelques substances azotées, qui constituent des calculs ou qui existent en dissolution dans l'urine : ce sont les oxydes xanthique et cystique, et l'acide rosacique.

Oxyde xanthique.

MARCET, *Annales de chim. et de phys.*, t. 13, p. 33.
WOEHLER ET LIEBIG, *Journ. de Pharm.*, t. XXIII, p. 621.

4250. L'oxyde xanthique se rencontre dans la vessie de l'homme sous forme de calculs. Ses propriétés chimiques ont été étudiées pour la première fois par M. Marcet. Plus récemment, MM. Wœhler et Liebig ont publié des résultats fort intéressants sur cet acide.

Sa composition est représentée, suivant MM. Wœhler et Liebig, par la formule

$$C^{10} Az^4 H^4 O^2 \text{ ou } C^{20} Az^8 H^8 O^4.$$

Cette formule est remarquable; car elle représente celle de l'acide urique moins deux atomes d'oxygène. Les auteurs proposent, en conséquence, de changer le nom d'oxyde xanthique en celui d'*oxyde urique*.

L'oxyde xanthique est soluble dans les carbonates alcalins et dans les alcalis caustiques, à peu près insoluble dans l'eau, même à chaud et dans les acides chlorhydrique et oxalique; cette propriété le distingue des calculs de cystine;

l'acide sulfurique concentré le dissout sans dégagement de gaz; la dissolution laisse à l'évaporation un résidu jaune citron que l'ammoniaque ne colore point en rouge. A la distillation sèche, il donne beaucoup d'acide cyanhydrique et exhale en même temps une odeur de corne brûlée; il se sublime du carbonate d'ammoniaque, mais pas d'urée.

Il serait d'un grand intérêt d'apprendre à connaitre dans quelles circonstances ce calcul se forme et prend la place de l'acide urique.

Oxyde cystique ou Cystine.

WOLLASTON. *Transactions philosoph.*, 1810.
MALAGUTI ET BAUDRIMONT.
THAULOW, *Annalen der Chemie und Pharm.*

4251. La découverte de la cystine est due à Wollaston ; on la rencontre, mais très rarement, dans la vessie de l'homme sous forme de calculs.

On l'obtient en dissolvant les calculs dans l'ammoniaque, et abandonnant le liquide à l'évaporation spontanée; la cystine cristallise en lames rhomboïdales.

Le docteur Prout a donné le premier une analyse élémentaire de la cystine ; ses nombres sont exacts en ce qui concerne le carbone, l'azote et l'hydrogène ; mais il y avait méconnu la présence du soufre, qui s'est ainsi trouvé compté comme oxygène. On doit à MM. Baudrimont et Malaguti un travail fort intéressant sur la cystine. Ils y ont les premiers signalé la présence du soufre et ils ont étudié avec soin les propriétés remarquables de cette substance.

La formule proposée par MM. Baudrimont et Malaguti pour représenter la composition de la cystine est la suivante :

$$C^{12}\,Az^{2}\,H^{12}\,O^{4}\,S^{2}.$$

Cette composition a été vérifiée par les expériences de M. Thaulow.

La cystine est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble au contraire dans les alcalis et dans les acides hydrochlorique, sulfurique et nitrique; chauffée, elle dégage des produits ammoniacaux et laisse un charbon spongieux. Il se dégage dans cette décomposition un gaz qui n'a pas été étudié et qui s'enflamme spontanément comme l'hydrogène phosphoré. L'odeur alliacée qu'exhale la cystine, lorsqu'on la projette sur des charbons incandescents, est tout à fait caractéristique.

La cystine mise en contact avec l'acide chlorhydrique étendu se dissout; la dissolution évaporée dans le vide fournit des cristaux très nets, qui constituent une combinaison anhydre de cystine et d'acide chlorhydrique. Ce composé est en partie détruit par l'eau qui en sépare la cystine.

L'acide azotique fournit également une combinaison cristallisée avec la cystine.

Quoique soluble dans l'ammoniaque liquide, la cystine ne contracte point avec cette base de combinaison qu'on puisse obtenir solide par l'évaporation.

La cystine soumise à l'ébullition avec l'eau de baryte donne du sulfure de baryum et une matière organique particulière qu'on peut extraire et purifier. Cette matière qui présente une masse jaune, brillante, possède une forte odeur alliacée; elle est soluble dans l'eau; elle contient du soufre et de l'azote; du reste, elle n'a pas été soumise à un examen approfondi.

On voit par ce qui précède que la cystine possède des propriétés basiques. En adoptant la formule ci-dessus, les analyses du chlorhydrate et de l'azotate de cystine conduisent à regarder l'azotate comme un sel sesquibasique et le chlorhydrate comme bibasique.

Les calculs de cystine sont très rares. Ceux qui ont été examinés par MM. Baudrimont et Malaguti, avaient été extraits par M. Civiale. Il est digne de remarque, que deux frères, calculeux tous les deux, ont fourni tous les deux des calculs de cystine.

Acide rosacique.

Proust, *Annales de chimie*, t. 36, p. 258.
Vauquelin, *Bulletin de pharmacie*, t. 5. p. 416.
Vogel, *Journal de pharmacie*, t. 2, p. 27.

4252. La découverte de l'acide rosacique est due à Proust. Son étude a été faite par Vauquelin et Vogel.

Cet acide est fort rare; on ne le rencontre que dans quelques urines; uni à l'acide urique, il constitue les dépôts rosacés qui se forment dans les urines pendant le cours de quelques maladies.

On l'extrait de ces dépôts en les lavant à l'eau, puis les dissolvant dans l'alcool bouillant et évaporant. L'acide rosacique que l'on obtient ainsi est solide, d'un rouge cinabre, sans odeur; sa saveur est à peine acide; néanmoins, il peut rougir le tournesol. Il est soluble dans l'eau et dans l'al-

cool. Il se combine aux alcalis, en formant des sels solubles. Il précipite l'acétate de plomb. Il peut s'unir à l'acide urique.

L'acide sulfurique et l'acide sulfureux lui communiquent une couleur d'un rouge foncé.

L'acide azotique le transforme, dit-on, en acide urique.

L'analyse de l'acide rosacique n'a pas été faite.

URÉE.

ROUELLE.

FOURCROY et VAUQUELIN, *Ann. de chim.*, t. 32, p. 80.

PROUT, *Transactions philosoph.*

WOEHLER, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 330.

DUMAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 273.

REGNAULT, *id.* *id.* 68, 154.

LECANU, *Journal de pharmacie*. t. 17, p. 649, et t. 24, p. 352.

LIEBIG, *Journal de pharmacie*, t. 27, p. 502.

PELOUZE, *Ann. de phys. et de chim.*, t. 6, 3e série, p. 65.

4253. La découverte de l'urée est due à Rouelle le cadet. Fourcroy et Vauquelin ont étudié ses principales propriétés. On doit au docteur Prout les premières analyses exactes de l'urée. Ces analyses ont été pleinement confirmées depuis par MM. Wœhler et Liebig.

L'urée est un des produits essentiels qui existent en dissolution dans l'urine des mammifères. Le rein paraît avoir en effet principalement pour but d'éliminer l'urée du sang. Telle est du moins l'opinion que nous avons soutenue, M. Prévost et moi, relativement au rôle que joue le rein dans l'économie, La démonstration la plus directe de cette manière de voir. consisterait à prouver la présence de l'urée dans le sang à l'état ordinaire ; jusqu'à ce jour, l'expérience n'a pas pu la démontrer, mais tout porte à croire que c'est la faible proportion d'urée que le sang renferme dans les circonstances ordinaires de la vie, qui empêche de la mettre en évidence dans un liquide aussi complexe que le sang. Ce qui tend à le prouver, c'est que l'urée peut être décélée dans le sang des animaux après l'ablation des reins, ainsi que nous l'avons reconnu M. Prévost et moi.

M. Wœhler a obtenu le premier l'urée artificiellement, par une réaction de laboratoire. Nous avons vu, en effet,

que le cyanate d'ammoniaque peut se transformer en urée. lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur. Le cyanate d'ammoniaque neutre $Cy^2 O, H^8 Az^2 O$, renferme exactement les éléments de l'urée $C^4 H^8 Az^2 O^2$. De sorte que la production de l'urée dans ce cas tient à une simple transformation isomérique de ce cyanate en urée. M. Liebig s'est appuyé sur cette réaction pour préparer l'urée d'une manière plus simple et plus facile que par le procédé d'extraction qui repose sur l'emploi de l'urine, ainsi qu'on le verra plus bas.

Quel rôle chimique faut-il attribuer à l'urée, et dans quel groupe de substances organiques convient-il de la placer? J'ai cherché à établir, il y a quelques années (2957), que l'urée appartenait à la classe des amides, substances qui, avec le concours de l'eau, peuvent produire un sel ammoniacal.

L'urée se convertit en effet en carbonate d'ammoniaque dans les mêmes circonstances qui déterminent la conversion de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque.

J'ai établi entre l'urée et l'oxamide, des relations exprimées par les formules suivantes :

$C^4 O^2, H^4 Az^2$ { Amidure d'oxyde de carbone ou oxamide.

$C^4 O^2, H^8 Az^4$ { Biamidure d'oxide de carbone ou urée.

Ces corps devenaientainsi des composés binaires contenant le même radical et assimilables, par leurs propriétés, aux chlorures métalliques. (2957.)

Quoi qu'il en soit de la constitution intime de l'urée, l'expérience nous prouve qu'elle possède des propriétés basiques. Mais pour jouer le rôle de base, sous l'influence des acides, l'urée exige le concours d'un atome d'eau. Nous serions donc portés à réunir l'urée au groupe des substances organiques, oxygénées ou non, qui, avec le concours d'un atome d'eau, constituent des bases salifiables. Tels sont la mélamine, l'amméline, l'aniline, la nicotine, les alcalis organiques et l'ammoniaque.

La préexistence de l'urée dans l'urine, généralement admise, a pourtant été contestée dans ces derniers temps par M. Persoz; mais elle a été mise hors de doute par les expériences de M. Lecanu : on peut, en effet, retirer l'urée des urines, sans le concours de la chaleur, en évaporant le liquide dans le vide sec, à froid.

MM. Cap et Henry avaient admis que l'urée existait en combinaison avec l'acide lactique dans l'urine ; mais, cette assertion a été réfutée par M. Pelouze, qui a démontré que l'acide lactique et l'urée ne pouvaient pas se combiner. Lorsqu'on décompose du lactate de chaux par de l'oxalate d'urée, l'acide lactique et l'urée se retrouvent mélangés mais non combinés dans la liqueur ; l'urée y cristallise à l'état libre.

L'urée, à l'état de pureté, se présente sous la forme de longs prismes aiguillés, d'une blancheur parfaite.

Elle est sans odeur, mais elle possède une saveur fraîche et un peu piquante ; sa dissolution n'exerce aucune action sur les couleurs végétales. Sa densité est de 1,35.

Chauffés, les cristaux d'urée fondent à 120° et se décomposent ensuite en donnant de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique. En outre, on recueille à la distillation les produits de la décomposition de l'acide cyanurique lui-même (4191).

L'urée se dissout à la température ordinaire dans son propre poids d'eau froide environ, et en toute proportion dans l'eau bouillante ; elle est soluble dans 4 parties d'alcool froid et dans 2 parties d'alcool bouillant.

La dissolution aqueuse d'urée pure ne s'altère que lentement à l'air, et se convertit en carbonate d'ammoniaque ; mais, sous l'influence de certaines matières azotées, comparables à la matière muqueuse des urines, l'urée éprouve rapidement une espèce de fermentation, fixe les éléments de l'eau et se transforme entièrement en carbonate d'ammoniaque. Nous avons vu que la matière pultacée grisâtre, qui se dépose dans les urinoirs et qui s'est formée avec le concours de l'air, possède au plus haut degré la propriété de transformer l'urée en carbonate d'ammoniaque.

Cette transformation s'opère encore sous l'influence des causes qui déterminent la fermentation alcoolique ; ainsi, j'ai reconnu que l'urée se change en carbonate d'ammoniaque, lorsqu'on l'introduit dans de l'eau sucrée, à laquelle on a ajouté un peu de levure de bière.

L'action des acides et des bases sur la dissolution aqueuse d'urée présente des phénomènes dignes d'intérêt.

Sous l'influence des acides, la liqueur soumise à l'ébullition, dégage de l'acide carbonique, et il se fait un sel ammoniacal de l'acide employé ; sous l'influence des alcalis, au contraire, la liqueur bouillante dégage de l'ammonia-

que et il se fait un carbonate alcalin; à froid, on n'observe aucune action, circonstance qui prouve bien que l'urée n'est pas un sel ammoniacal.

L'urée peut s'unir à divers acides; tels sont les acides azotique, oxalique, cyanurique; ces combinaisons cristallisent; elles sont acides au papier; les autres combinaisons ne cristallisent pas. Dans ces composés, figurent, 1 atome d'acide réel, 1 atome d'urée et 1 atome d'eau.

L'urée peut se combiner au sel marin et au sel ammoniac, en donnant des composés cristallisables. C'est à tort qu'on a considéré ces combinaisons, comme une simple modification survenue dans la forme des cristaux de sel marin ou de sel ammoniac.

L'oxyde de plomb peut se dissoudre dans une dissolution d'urée.

Quand on évapore une dissolution d'urée avec du nitrate d'argent, elle se décompose en nitrate d'ammoniaque et en cyanate d'argent cristallin. L'acide hyponitrique décompose instantanément l'urée; il se dégage des volumes égaux d'acide carbonique et d'azote.

Le procédé qu'on emploie pour extraire l'urée de l'urine consiste à évaporer celle-ci jusqu'à consistance de sirop très clair; on ajoute à ce sirop son volume d'acide azotique à 24° exempt d'acide hyponitrique; on entoure le mélange d'un bain de glace, et on agite afin de durcir les cristaux qui se précipitent. Ces cristaux sont de l'azotate d'urée; on les recueille, on les lave avec de l'eau à zéro; puis on les fait égoutter et on les comprime entre des doubles de papier joseph. On les redissout alors dans l'eau et on les fait digérer avec du charbon animal. On ajoute du carbonate de potasse au nitrate d'urée ainsi obtenu, pour en séparer l'acide azotique; en évaporant à sec et reprenant la masse par l'alcool très rectifié, on dissout l'urée devenue libre, sans dissoudre le nitre ni le carbonate de potasse; la dissolution alcoolique évaporée fournit des cristaux d'urée.

M. Liebig a proposé récemment un procédé qui permet de préparer l'urée d'une manière plus simple et plus économique : on mélange 28 parties de prussiate jaune de potasse et 14 parties de peroxyde de manganèse, tous deux pulvérisés finement; on chauffe sur une plaque en fer au rouge naissant; la masse s'enflamme et s'éteint peu à peu. La masse éteinte est traitée par l'eau froide; on

ajoute à la liqueur 20 p. 1/2 de sulfate d'ammoniaque sec : comme on opère avec des liqueurs concentrées, il se fait aussitôt un précipité de sulfate de potasse ; on décante et on évapore, tant qu'il se dépose des croûtes cristallines. On évapore alors à sec et on traite par l'alcool bouillant qui dissout l'urée seulement. 1 kil. de prussiate de potasse peut fournir environ 350gr. d'urée bien cristallisée. Dans cette opération, la calcination du prussiate avec le peroxyde de manganèse forme du cyanate de potasse très soluble : l'addition du sulfate d'ammoniaque forme du sulfate de potasse peu soluble et du cyanate d'ammoniaque qui, sous l'influence d'une douce chaleur se change en urée.

4254. *Nitrate d'urée.* Une dissolution d'urée pure donne avec l'acide nitrique un précipité grenu cristallisé, d'un blanc éclatant, qui se dissout dans huit parties d'eau froide. Il est plus soluble dans l'eau chaude et cristallise en lames larges. D'après M. Regnault, le nitrate d'urée a pour formule :

$$Az^2 O^5, C^4 H^8 Az^4 O^2, H^2 O.$$

Oxalate d'urée. L'acide oxalique forme avec la dissolution d'urée des lames cristallines minces et longues, d'une saveur acide franche; ces cristaux se dissolvent dans l'eau froide; l'eau chaude les dissout en quantité beaucoup plus forte; les oxalates alcalins paraissent se combiner à l'oxalate d'urée en formant des sels doubles. L'oxalate d'urée a pour formule :

$$C^4 O^3, C^4 H^8 Az^4 O^2, H^2 O.$$

Cyanurate d'urée. Ce composé prend naissance dans les premiers moments de la décomposition de l'urée par le feu; il se forme encore en faisant bouillir de l'acide cyanurique avec une dissolution d'urée concentrée, filtrant la liqueur chaude et laissant refroidir; on obtient ainsi des aiguilles déliées, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Urée et sel marin. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation une dissolution mixte d'urée et de sel marin, on obtient des octaèdres réguliers. Leur composition est représentée par la formule :

$$C^4 H^8 Az^4 O^2 + Cl^2 Na + H^4 O^2.$$

Urée et sel ammoniac. Ce composé se forme dans les mêmes circonstances que le précédent.

Ces cristaux sont ordinairement assez volumineux; ils ont pour formule :

$$C^4 H^8 Az^4 O^2 + Az^2 H^8 O.$$

Pour compléter l'exposé des faits que la chimie organique embrasse, il restait à l'auteur à tracer une esquisse des procédés relatifs à l'art de la teinture et à faire connaître les résultats auxquels les chimistes sont parvenus dans l'étude des divers produits de l'économie des animaux et des plantes.

L'extension que ces matières ont reçue des études récentes dont elles ont été l'objet, ne lui a pas permis de leur accorder une place convenable dans ce volume. Elles formeront le tome 8e et dernier de cet ouvrage.

FIN DU SEPTIÈME VOLUME.

